Über das Chinonproblem und einige neue Chinonderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Joseph Looser
aus Boisheim (Rhld.).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN.
Druck von Louis Hofer.
1914.

Angenommen durch die mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

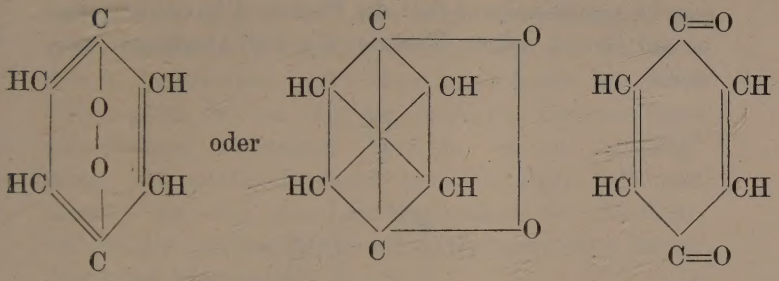
Meiner Mutter

und dem Andenken meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von Juli 1912 bis Weihnachten 1913 auf Veranlassung von Herrn Dr. Johannes Sielisch ausgeführt, dem ich für freundschaftliche Anleitung und wissenschaftliche Anregung auch hier herzlichen Dank sage.

Einleitung.

Von den hauptsächlich diskutierten Konstitutionsformeln für das p-Benzochinon, der Superoxydformel von Graebe[1]) I. und der Diketonformel von Fittig[2]) II.



I. II.

hat die letztere die erstere fast vollkommen verdrängt. Die Gründe, die zu Gunsten der Diketonformel angeführt wurden, vor allem die Bildung eines Monoxims und Dioxims, die Anlagerung von zwei und vier Bromatomen, schienen ja auch durchaus stichhaltig zu sein. Ja, dieselbe galt schließlich der Mehrzahl der Fachgenossen so bewiesen, daß Kempf[3]), Schmidt[4]) u. a. äußerten, daß die Superoxydformel nicht mehr als gleichwertig betrachtet werden könnte, und daß Nef[5]) sogar Zweifel an der Richtigkeit der Diketon-

[1]) Z. f. Ch. (N. F.) 3, S. 39.

[2]) A. 180, S. 23.

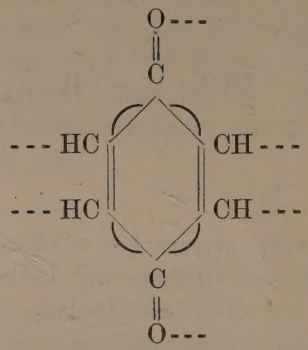
[3]) Kempf, J. f. p. Ch. 83, S. 384.

[4]) J. Schmidt; Ahrens'sche chem.-techn. Sammlung, Bd. IX, Heft 8/9, S. 3.

[5]) Nef: J. f. p. Ch. (N. F.) 42, S. 167.

formel für nicht mehr zulässig hielt. Dennoch wurden im Laufe der Zeit immer wieder Stimmen laut, die sich gegen diese Auffassung wandten. So hielt, wie Kehrmann[1]) zeigte, die Beweisführung Nefs[2]), worauf ich noch später zurückkomme, einer strengen Kritik nicht stand. Auch andere Forscher, wie Graebe und Hantzsch[3]), haben immer wieder auf die nicht restlose Deutung des Chinonproblems mit der Diketonformel hingewiesen.

Zu den bisher erwähnten Auffassungen des Chinons gesellt sich in neuerer Zeit die Formel Thiele's[4]), die er auf Grund seiner Theorie der Partialvalenzen aufstellte.



Da jedoch bei dieser Auffassung das Chinon ein Diketon bleibt, so fällt somit für die dieser Untersuchung zugrunde gelegte Fragestellung: Ist das Chinon ein Diketon oder Superoxyd?, die Thiele'sche Formel mit der Fittig'schen Formel zusammen.

Nach dem bisherigen Stande des Chinonproblems ist es nun, wie sich bei der Berücksichtigung aller in

---

[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 43, S. 106.
[2]) l. c.
[3]) Bd. 40 S. 340 (1907); A. 263. S. 16 (1892).
[4]) A. 306, S. 132.

Frage kommenden Erscheinungen herausstellte, nicht möglich, trotz Nef, Fittig, Kempf etc. sich für eine und zwar wie diese für die Diketonformel zu entscheiden, da diese wohl die Oximbildung und die Additionsfähigkeit deutet, jedoch die ausgesprochen oxydative Fähigkeit nicht erklärt, wohingegen diese mit der Superoxydformel aufs beste in Einklang steht. Es ist in den letzten Jahren gar die Ansicht laut geworden, daß es mit den heutigen Anschauungen über die Bindungsverhältnisse des einzelnen Moleküls überhaupt nicht möglich ist, eine allen Erscheinungen gerecht werdende Konstitutionsformel für das p-Benzochinon aufzustellen. Hantzsch[1]) schreibt im Jahre 1907: „Daß die von mir den isomeren Chromo-Nitrophenolsalzen zuerteilten Formeln absolut „richtig" seien, soll natürlich damit umso weniger behauptet werden, als sich die Unzulänglichkeit der Strukturchemie, die „richtige" Chinonformel darzustellen, immer deutlicher herausstellt".

Graebe[2]) selbst hat sich durch die Argumente, die für die Diketonformel sprechen, bis zuletzt nicht überzeugen lassen; wenn auch manches für sie spricht, so wird sie einer Reihe von Reaktionen nicht oder nur gezwungen gerecht. Er entzieht sich diesem Dilemma mit folgendem Hinweis: „Beim Vergleichen der Reaktionen, wie der leichte Übergang in Hydrochinon, das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid und die kräftig oxydierenden Eigenschaften des Chinons und seiner Chlorderivate, die sich besser durch die Hyperoxydformel erklären lassen, mit denen, welche für ein Diketon sprechen, bin ich immer wieder zu dem Resultat gekommen, daß die Frage noch nicht spruchreif ist. Selbst die Tatsache, daß Chloranil-

[1]) B. 40, S. 340 (1907).
[2]) A. 263, S. 16 (1891).

säure kein Diketon gibt, kann nicht entscheidend sein, da auch Hydrochinonkarbonsäureäther nur schwierig von Oxydationsmitteln angegriffen wird und nicht in Chinonkarbonsäureäther übergeht, und da ferner Chinizarin bei der Oxydation Purpurin und nicht das entsprechende Chinon liefert. Nach den Beobachtungen Nef's[1]) über Addition von Brom an Chinon scheint mir nun in der Tat die Diketonformel Vorzüge zu besitzen, nur kann ich nicht soweit gehen wie derselbe, der einen Zweifel an der Fittig'schen Formel für nicht mehr zulässig hält".

Der Zweck dieser Arbeit war nun der, auf Gruud des vorhandenen Materials und der neu von mir angestellten Untersuchungen nach Möglichkeit eine Entscheidung zwischen den in Frage kommenden Formeln herbeizuführen. Die Ansicht zu der ich gekommen bin, ist die, daß die Diketonformel durchaus nicht die ihr zuerteilte herrschende Stellung verdient, sondern daß im Gegenteil die überwiegende Mehrzahl der Erscheinungen ebensogut, wenn nicht besser, mit Hülfe der Superoxydformel ihre Deutung findet.

Theoretischer Teil.

A. Das Chinonproblem.

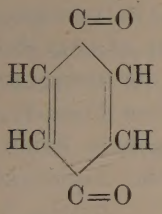
Bei den, auf Anregung von Herrn Dr. Sielisch vorgenommenen Untersuchungen habe ich mich, infolge der ungeheuren Ausdehnung des Gebietes der Chinone auf den Grundkörper aller chinoiden Substanzen, das p-Benzochinon, beschränkt.

---

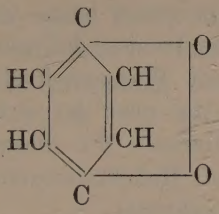
[1]) 7 pr. Ch. (N. F.) 42, S. 167.

I. Die Auffassung des Chinons als Keton.

Der wesentliche Unterschied der beiden strittigen Formeln des p-Benzochinons von Fittig und Graebe besteht darin, daß das Chinon nach Fittig das Diketon eines zweifach ungesättigten Cyclohexans darstellt, während demselben nach Graebe ein echter aromatischer Kern zugrunde liegt, dessen p-ständige Wasserstoffatome durch zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome ersetzt sind.

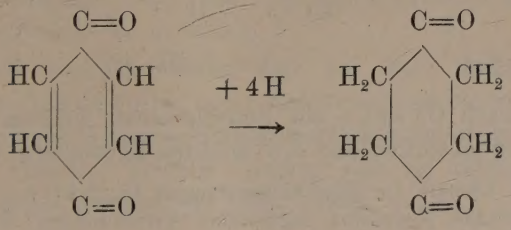


Fittig.

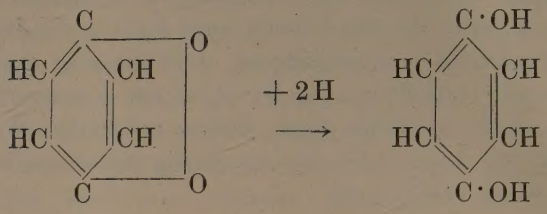


Graebe.

Da man nun in neuerer Zeit in der Paal'schen Reduktionsmethode ein Mittel gefunden hat, um ungesättigte Bindungen im Molekül festzustellen, so schien dieselbe geeignet, auch im Falle des Chinonproblems eine Entscheidung herbeiführen zu können, indem für den Fall, daß das Chinon das Fittig'sche Diketon darstellt, eine Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff zu erwarten wäre unter Bildung des p-Diketohexamethylens,

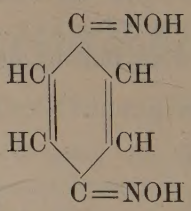


während die Graebe'sche Superoxydformel unter Aufnahme von nur zwei Wasserstoffatomen Hydrochinon erwarten ließe:



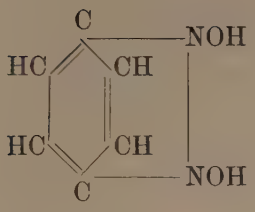
Das Experiment lehrt, wie Skita[1]) zeigte, und ich bestätigen konnte, daß genau das einem Molekül entsprechende Wasserstoffvolumen absorbiert wird, unter Bildung des nach der aromatischen Formel erwarteten Hydrochinons. Mit diesem Ergebnis liefert uns die Paal'sche Reduktionsmethode ein Argument für die Superoxydformel.

Damit war das Anwendungsgebiet dieser Methode keineswegs erschöpft, sondern sie konnte noch in anderer Hinsicht Klärung schaffen. Es war zu erwarten, daß sie gleichfalls imstande wäre, die Konstitutionsfragen der Chinonderivate zu entscheiden, ob z. B. das Chinondioxim das Oxim des ungesättigten Fittig'schen Diketons ist,



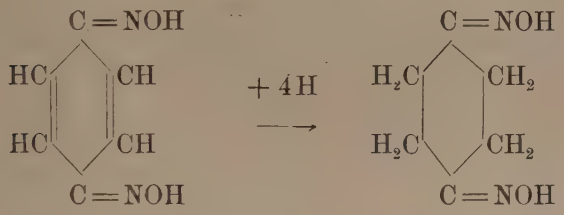
oder nach Graebe ein Benzolderivat, welches neben einer Stickstoffbrücke den intakten Benzolkern enthält.

[1]) Chemie in Einzeldarstellungen II. Skita: „Ueber katalytische Reduktion organiseher Verbindungen“ S. 22, 53.



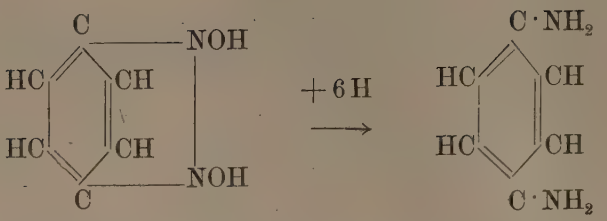
Das Chinondioxim.

Bei der Auffassung des Chinondioxims als Ketoxim müßten durch die Reduktion nach Paal die vorhandenen Aethylenbindungen aufgehoben werden, mit anderen Worten: es müßte unter Anlagerung von zwei Molekülen Wasserstoff das Dioxim des p-Diketohexamethylens entstehen:



Wäre es dagegen ein Benzolderivat im Sinne der Superoxydformel, so ließe sich nach der vorliegenden Erfahrung nicht voraussehen, ob und wieweit die Paal'sche Reduktion vor sich gehen würde; jedenfalls wäre in diesem Falle nur ein aromatisches Reduktionsprodukt zu erwarten.

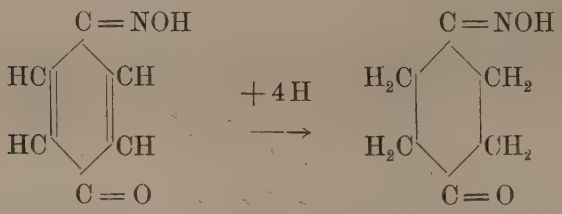
Mein Versuch lehrte, daß bei der Reduktion p-Phenylendiamin unter Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge entsteht, also ein aromatisches Produkt, welcher Vorgang sich im Sinne der Graebe'schen Formel wie folgt, deutet:



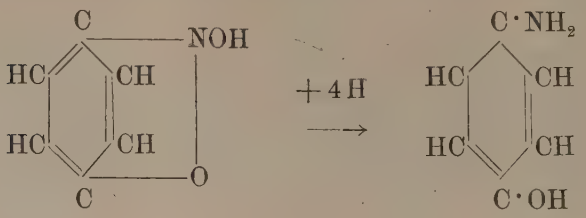
Das Chinondioxim verhält sich also ebenso wie das p-Benzochinon bei der Paal'schen Reduktion im Sinne der Superoxydformel. Die Fittig'sche Diketonformel vermag weder die Anzahl der angelagerten Wasserstoffmoleküle noch das Endprodukt zu deuten.

Das Chinonmonoxim.

Diese Auffassung des Chinondioxims wird auch durch das entsprechende Verhalten des Chinonmonoxims gestützt. Läge die Diketonformel vor, so wäre bei der Reduktion das Monoxim des p-Diketohexamethylens



unter Zugrundelegung der aromatischen Formel dagegen, nach den Erfahrungen bei der Reduktion des Chinondioxims, das p-Aminophenol



zu erwarten.

Bei der Ausführung der Reduktion entstand nun unter Anlagerung von zwei Molekülen Wasserstoff p-Aminophenol. Auch das Chinonmonoxim reagierte hier als echtes Benzolderivat. Die Auffassung des Chinonmonoxims als Nitrosophenol braucht in diesem Zusammenhange nicht weiter diskutiert zu werden, da auch bei ihr der Benzolkern von vornherein zugrunde gelegt wird.

Bei der Reduktion haben sich die Chinonoxime nicht verhalten, wie man es von ungesättigten Ketoximen hätte erwarten können. Sie zeigten sich als echte Benzolderivate; entsprechen also nicht der bisherigen Formulierung als wahre Ketoxime.

Bislang ist überhaupt kein Fall bekannt, wo sich durch die Paal'sche Reduktion die Isonitroso-gruppe quantitativ in die tertiäre Amino-Gruppe verwandeln läßt[1]):

$$= C = NOH \rightarrow \gtrless C \cdot NH_2.$$

Die Fittig'sche Diketonformel ist also in ihrer Hauptstütze bedenklich erschüttert.

Nach diesen bemerkenswerten Ergebnissen war es von Interesse zu sehen, wie sich die übrigen Kondensationsprodukte des Chinons mit Ketonreagentien der Paal'schen Reduktion gegenüber verhielten. Da die nicht substituierten Hydrazone des Chinons unbekannt sind, weil das Chinon dem Hydrazin und Phenylhydrazin gegenüber als kräftiges Oxydationsmittel wirkt, so ging ich zu den Semikarbazonen über.

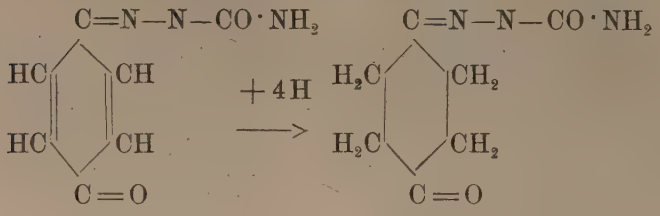
---

[1]) Allerdings erhielt Wallach (A 403 S. 78) bei der Reduktion des Carvonoxims nach Paal neben andern Produkten auch Carvacrylamin, jedoch in viel komplizierterer Reaktion.

Das Chinonmonosemikarbazon.

Da das Chinonmonosemikarbazon[1]) auch in seiner tautomeren Form als Oxyazoverbindung zu reagieren vermag, so stehen für dasselbe zunächst drei Formeln zur Diskussion (I, II, III).

Auf Grund der bei den Oximen gewonnenen Erfahrungen konnte ich schon nicht mehr annehmen, daß das Chinonmonosemikarbazon entsprechend der Fittigschen Formel (I) reagieren würde, d. h. unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen das Semikarbazon des p-Diketohexamethylens liefern würde:



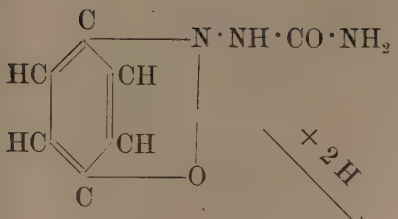
I.

sondern es war von vornherein sehr wahrscheinlich, daß unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen das bisher unbekannte p-Oxyphenylsemikarbazid entstände.

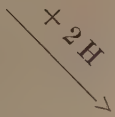
Das Experiment bestätigte die Vermutung, indem tatsächlich die theoretisch einer Anlagerung von einem Molekül entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen, und so wiederum ein einwandfrei aromatisches Produkt, das p-Oxyphenylsemikarbazid gebildet wurde:

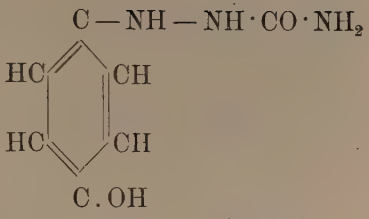
---

[1]) Borsche A 334 117.

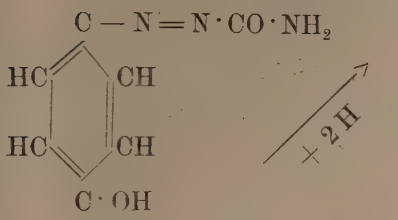


II.





p-Oxyphenylsemikarbazid.



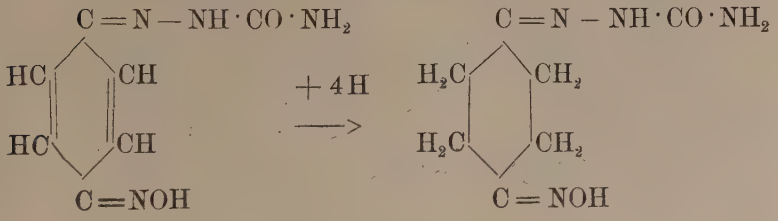
III.

Dem Reaktionsverlauf entsprechend kommt demnach für den Ausgangskörper nur die Formel II oder III, also nur eine aromatische, in Frage.

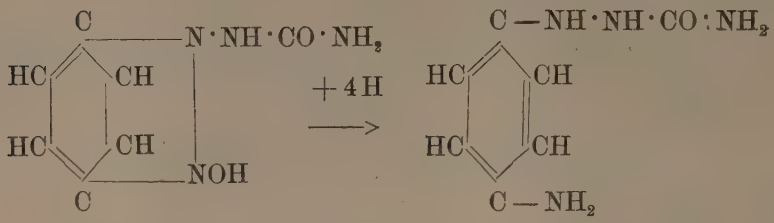
Da bei dem Chinonoximsemikarbazon und dem Chinondisemikarbazon eine derartige Tautomerie ausgeschlossen ist, so war für diese nur eine Entscheidung zwischen der ungesättigten und aromatischen Formel zu treffen.

Das Chinonoximsemikarbazon.

Zunächst untersuchte ich das Chinonoximsemikarbazon. Auch dieses reagierte bei der Reduktion nicht im Sinne der Fittig'schen Chinonformel,



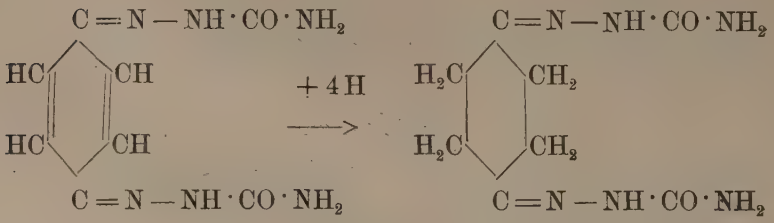
sondern führte zu einer zweifellos aromatischen Verbindung, dem p-Aminophenylsemikarbazid im Sinne der Gleichung:



womit der rein aromatische Charakter auch des Chinonoximsemikarbazons bewiesen war.

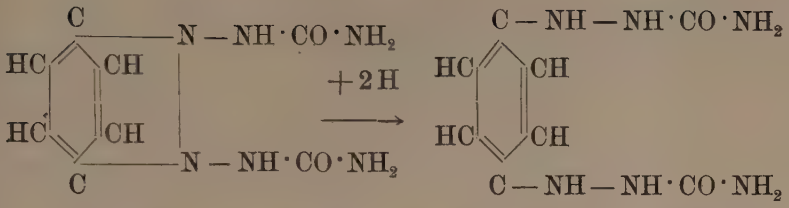
Das Chinondisemikarbazon.

Wäre das Chinondisemikarbazon, wie allgemein angenommen wird, das Semikarbazon des Fittig'schen Diketons, so hätte man bei der Reduktion nach Paal folgenden Reaktionsverlauf zu erwarten:



der zum Disemikarbazon des p-Diketohexamethylens führte.

Statt dessen entsteht durch Aufnahme der einer Anlagerung von einem Molekül entsprechenden Wasserstoffmenge ein Körper, der sich als p-Phenylendisemikarbazid erwies:



Dieser Reaktionsverlauf spricht offenkundig gegen das Vorhandensein der typischen Semikarbazongruppe; denn wie Mähnert[1]) und Kötz zeigen konnten, wird bei der Reduktion ungesättigter Semikarbazone nach Paal nur die —C=C-Doppelbindung im Molekül gesprengt, ohne daß die —C=N-bindung angegriffen wird.

Ferner haben auch Rupe und Osterreicher[2]) das Verhalten der Semikarbazone gegen Reduktionsmittel untersucht und in der Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung auf Semikarbazone bei höherer Temperatur eine Methode gefunden, um Semikarbazone zu Semikarbaziden zu reduzieren.

Neben andern ließ sich, wie sie besonders hervorheben, das Chinondisemikarbazon nach ihrer Methode nicht reduzieren.

Auch dieses Verhalten zeigt, daß das Chinondisemikarbazon eine Sonderstellung unter den Ketonsemikarbazonen einnimmt.

Das experimentelle Ergebnis der eben angeführten Versuche zeigt, daß weder das p-Benzochinon selbst, noch die speziell zur Charakterisierung der Ketonnatur des Chinons herangezogenen Derivate sich bei der Paal'schen Reduktion im Sinne derFittig'schen Formel verhalten, sondern daß ein Reaktionsverlauf

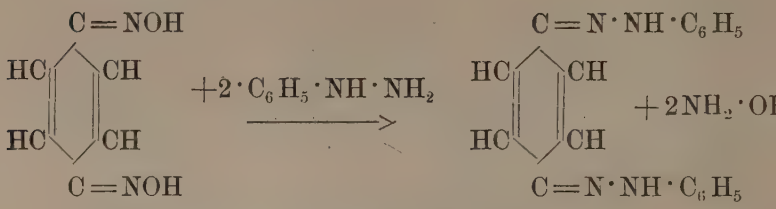
---

[1]) Mähnert: Diss. Göttingen 1913.
[2]) B 45, S. 30, 1912.

statthat, der nur im Sinne der Graebe'schen Superoxydformel gedeutet werden kann.

Wechselseitige Verdrängung der Atomgruppen.

Nach Knöpfer[1]), Fulda[2]), Kolb[3]) etc. lassen sich die stickstoffhaltigen Gruppen der Ketonkondensationsprodukte gegenseitig verdrängen. So läßt sich die Oximgruppe durch die Hydrazongruppe und umgekehrt, die Semikarbazongruppe durch die Hydrazongruppe und umgekehrt ersetzen. Da die Chinonoxime und -semikarbazone als echte Ketonderivate aufgefaßt werden, so schien die Möglichkeit vorhanden, auf dem Umwege über die Oxime und Semikarbazone zu den Hydrazonen zu gelangen.



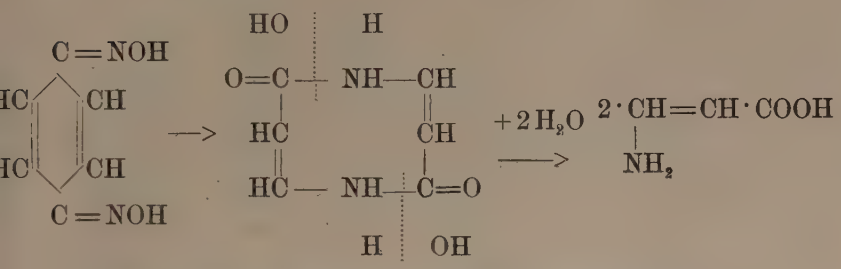
Die erwartete Verdrängung der Oximgruppe trat jedoch nicht ein, sondern das Chinondioxim wurde durch das Phenylhydrazin zu p-Phenylendiamin reduziert. Das Semikarbazon dagegen wurde überhaupt nicht angegriffen.

Die Beckmann'sche Umlagerung.

Da das Chinondioxim nach der Fittig'schen Diketonformel als echtes Ketoxim aufgefaßt werden muß, so hätte die bei vielen Ketoximen eintretende Beckmann'sche Umlagerung die Berechtigung dieser Auffassung erweisen können. Fände die Umlagerung

[1]) Monatsh. 31, S. 87.
[2]) Monatsh. 23, S. 907.
[3]) A. 291, S. 290.

statt, so wäre damit ein positives Argument für die echte Oximkonstitution des Chinondioxims gefunden. Der Reaktionsverlauf wäre dann folgendermaßen zu erwarten gewesen:



Es würde also eine ungesättigte β-Aminokarbonsäure resp. deren Polymerisationsprodukte entstehen. Bei den Umlagerungsversuchen trat zum Teil überhaupt keine Einwirkung ein, zum Teil fand eine völlige Verharzung statt.

Es ließ sich auch mit Hülfe der Beckmann'schen Umlagerung das Chinondioxim als solches nicht diagnostizieren.

Auf Grund der bisher abgehandelten Derivate gelang es also in keiner Weise die Fittig'sche Formel zu stützen.

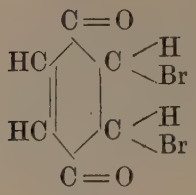
Die Bromadditionsprodukte.

Die nach der Fittig'schen Diketonformel im Chinon vorhandenen Aethylenbindungen konnten, wie schon gezeigt, durch die Paal'sche Reduktion, der speziellen Nachweismethode ungesättigter Bindungen, nicht festgestellt werden.

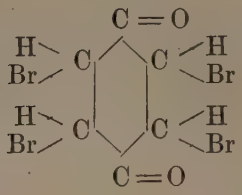
Nef[1]) war die Anlagerung von zwei und vier Bromatomen an das Chinonmolekül gelungen, und er glaubte dadurch den Beweis für das Vorhandensein

[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 42, S. 166.

der Aethylenbindungen geliefert zu haben, indem er auf Grund der Fittig'schen Formel die Addition der Bromatome paarweise in o-Stellung annimmt in folgendem Sinne:



Chinondibromid.



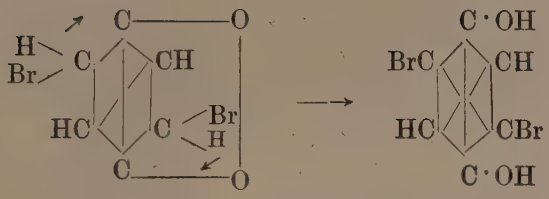
Chinontetrabromid.

Infolgedessen hielt er einen Zweifel an der Fittigschen Diketonformel nicht mehr zulässig. Zunächst ist nun Nef entgegenzuhalten, wie dies Kehrmann schon tat[1]), daß er den Beweis für die o-Ständigkeit der Bromatome im Chinondibromid überhaupt nicht erbracht hat.

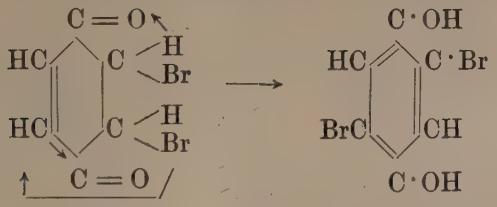
Ein starkes Argument gegen die o-Stellung der Bromatome scheint mir die Tatsache zu sein, daß Thiele und Meisenheimer[2]) bei ihren Versuchen, aus Chinondibromid das von ihnen erwartete 2,3-Dibromhydrochinonacetat darzustellen, stets das 2,5-Dibromhydrochinonacetat erhielten, und ferner die, daß Sarauw[3]) durch einfaches Stehenlassen einer Eisessiglösung von Chinondibromid wider Erwarten p-Dibromhydrochinon, und nicht o-Dibromhydrochinon erhielt. Das Auftreten der Bromatome in p-Stellung deutet sich leicht, wenn man die Anlagerung des Broms von vornherein in p-Stellung annimmt, wozu die Auffassung des Benzols im Sinne der Diagonalformel eine Handhabe bietet.

---

[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 43, S. 109.
[2]) A. 349, S. 47.
[3]) A. 209, S. 108.

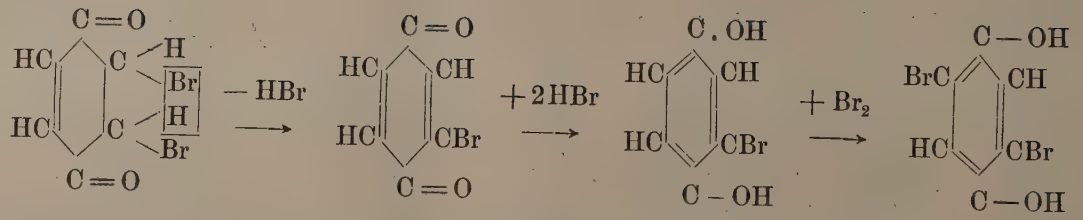


Die ausnahmsweise hier stattfindende Addition von Halogen an das Benzolmolekül kann man der beeinflussenden Kraft der superoxyd-artig gebundenen Sauerstoffatome zuschreiben. Daß in der Tat der typische Chinonsauerstoff einen derartigen Einfluß auszuüben vermag, äußert sich schon in der leichten Eliminierbarkeit der Halogenatome in Halogen-substituierten Chinonen gegenüber den fest haftenden Halogenen im Benzolkern. Will man aber die bisher durch nichts bewiesene o-Stellung der Bromatome annehmen, so kann die Entstehung des p-Dibromhydrochinons nur durch die nachherige Wanderung des o-ständigen Bromatoms und zweier Wasserstoffatome erklärt werden:

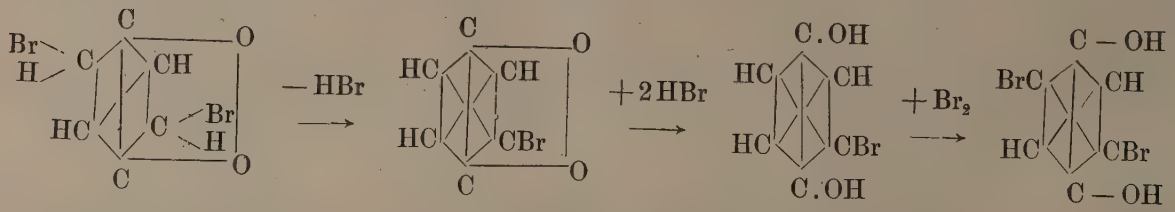


oder nach Nef[1]) wie folgt: Das Chinondibromid spaltet zunächst Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Monobromchinon ab. Durch die oxydierende Wirkung des Monobromchinons wird die entstandene Bromwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Monobromhydrochinon bildet und freies Brom, das seinerseits substituierend auf Monobromhydrochinon wirkt, und als Endprodukt 2,5-Dibromhydrochinon entsteht.

[1]) l. c.

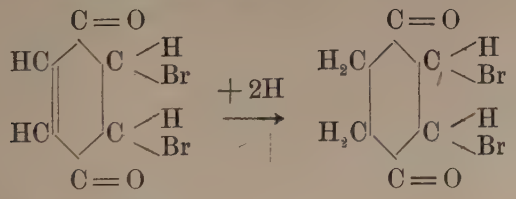


Dieser Reaktionsverlauf ist nicht an die o-Stellung geknüpft, denn derselbe Vorgang kann sich abspielen, wenn die Bromatome in p-Stellung stehen.



Kehrmann[1]) hält es sogar für denkbar, daß die Addition des Broms an das Chinon überhaupt garnicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff stattfindet, sodaß derselbe hier vierwertig reagierte. Diese Möglichkeit ist zu verwerfen, da, wie ich feststellen konnte, das Chinondibromid und Chinontetrabromid ihre oxydierenden Eigenschaften nicht im geringsten Maße verloren haben. Der Superoxydcharakter ist demnach trotz der Addition vollkommen erhalten geblieben.

Um die für die Chinonforschung so bedeutsame Frage der Stellung der Bromatome experimentell entscheiden zu können, zog ich die Reduktion heran; denn bei der Reduktion sollte man erwarten, daß die einzige im Molekül vorhandene Aethylenbindung aufgehoben und unter Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff 2,3-Dibromdiketohexamethylen oder unter Enthalogenisierung ein brom-ärmeres oder brom-freies jedenfalls hydroaromatisches Produkt entstehen würde.

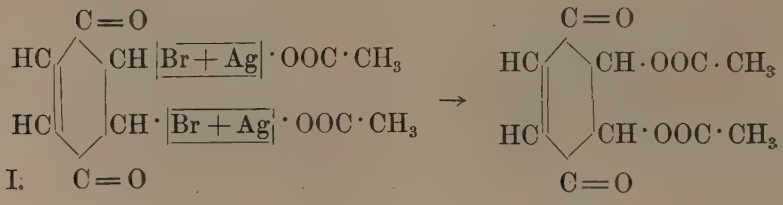


Die Reaktion verlief jedoch völlig abweichend. Ich erhielt ein Gemisch von Hydrochinon und Monobromhydrochinon, jedenfalls also wieder echt aromatische Verbindungeu, wie auch Nef[2]) durch stärkere Reduktion mit Zink und Eisessig aus Chinondibromid und Chinontetrabromid reines Hydrochinon erhalten hatte.

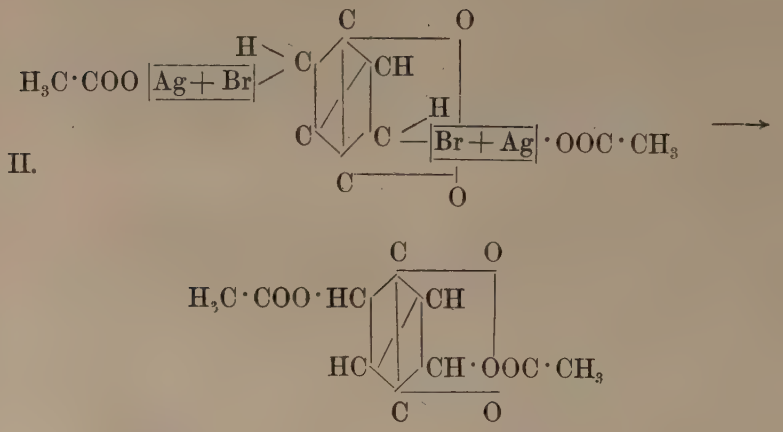
Es ergab sich also, daß auf diesem Wege die Stellung der Bromatome nicht festzulegen war. Ich

[1]) J. f. p. Chemie (N. F.) 43, S. 109.
[2]) 1 c.

versuchte daher noch auf anderem Wege zum Ziele zn gelangen, indem ich zunächst die Bromatome durch ein nicht so leicht abspaltbares Radikal zu ersetzen versuchte. Ich ließ Silberacetat auf Chinondibromid einwirken zu dem Zwecke, ein Diacetat zu erhalten, dessen Acetatgruppen dann in o- oder p-Stellung stehen müßten.



I.



II.

Trotzdem der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde, spaltete sich Bromwasserstoffsäure ab unter Bildung von Monobromchinon.

Es konnte also auch auf den von mir eingeschlagenen Wegen die Stellung der Bromatome nicht nachgewiesen werden, wie dieses auch früheren Forschern nicht gelungen war, sodaß bis heute der exakte Beweis für die Aethylenbindungen nicht erbracht ist.

Der Nachweis der Bromstellung wäre nur dann von wesentlicher Bedeutung gewesen, wenn sich die p-Stellung derselben hätte nachweisen lassen; denn dann wäre ohne weiteres die Diketonformel hinfällig gewesen.

Hätte sich dagegen der Beweis für die o-Stellung erbringen lassen, so wäre damit kein eindeutiges Argument für die Fittig'sche Diketonformel gewonnen; denn dieser Nachweis könnte, wie schon Kehrmann[1]) sagte, höchstens zugunsten der Diketonformel sprechen, würde die aromatische Formel aber keineswegs ausschließen. Man kann auch eine Anlagerung in o-Stellung sehr wohl mit der aromatischen Formel in Einklang bringen, wenn man die Anlagerungsfähigkeit auf die beeinflussende und dirigierende Kraft der superoxyd-artig gebundenen Sauerstoffatome als Substituenten zurückführt. Ein Beispiel für die verschiedene Beeinflussung des einwirkenden Reagenzes in dieser Hinsicht gibt uns Thiele in dem schon erwähnten p-Dibromhydrochinonacetat und dem o-Dicyanhydrochinon[2]). Beim ersteren findet starke Abstoßung zwischen den stark negativen Substituenten Sauerstoff und Brom statt, was eine Substitution in p-Stellung zur Folge hat, im zweiten ist die Cyangruppe nicht so stark negativ, sodaß eine Substitution in o-Stellung möglich ist.

Mit der Anlagerung von zwei und vier Atomen Brom an das Chinonmolekül ist demnach kein Argument für die Diketonformel gewonnen.

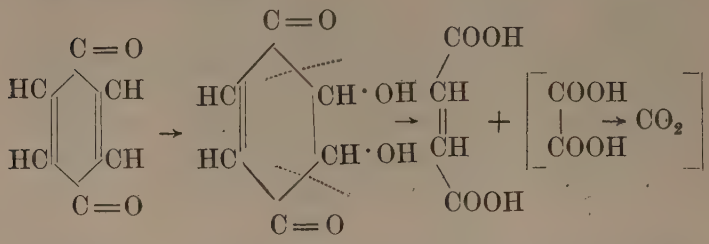
Oxydation zu Maleïnsäure.

Auf den, wie vorstehend gezeigt, nicht bündig erbrachten Nachweis der Aethylenbindungen durch

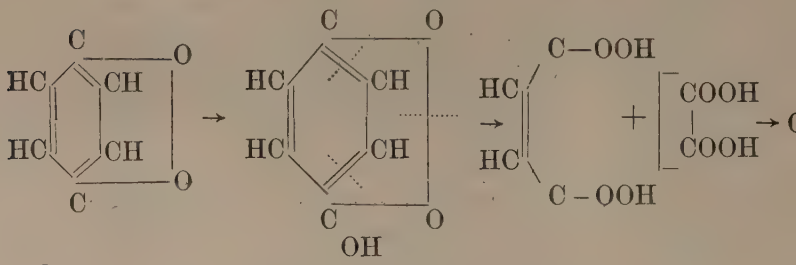
---

[1]) J. F. p. Ch. (N. F.) 43, S. 109.
[2]) B 33. 675 (1900).

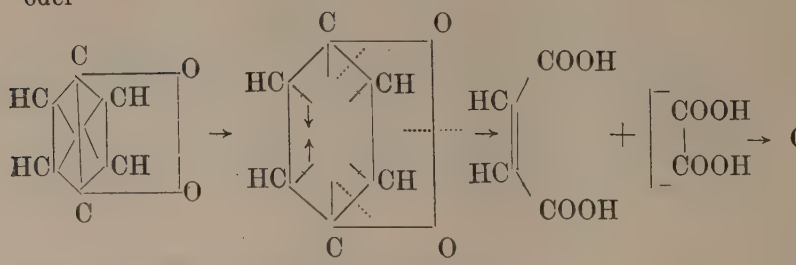
Bromaddition stützt sich nun Kempf[1]) bei der Deutung der elektrolytischen Oxydation des p-Benzochinons zu Maleïnsäure. Er interpretiert die Bildung der Maleïnsäure an Hand der Fittig'schen Diketonformel, die er durch diesen Reaktionsverlauf als erwiesen ansieht. Er nimmt an, daß zunächst durch Addition von zwei Hydroxylgruppen Dioxy-p-diketocyclohexan entsteht, das dann weiter Maleïnsäure und Kohlensäure liefert:



Hiergegen muß hervorgehoben werden, daß die Oxydation zu Maleïnsäure sich ebensogut auf Grund der Superoxydformel folgendermaßen deuten läßt:



oder

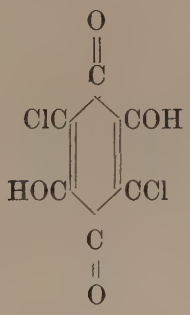


[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 83, S. 384.

Die Oxydation greift also dort an, wo sie bereits begonnen hat. Durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen wird die Superoxydbindung aufgehoben unter Bildung von Maleïnsäure, indem zwei Kohlenstoffatome wegoxydiert werden.

Durch die Oxydation zu Maleïnsäure kann also nicht, wie Kempf annimmt, eine Entscheidung zwischen den beiden strittigen Formeln getroffen werden.

Einen andern Oxydationsvorgang zog Nef[1]) zum Beweis der Diketonformel heran. Trotz vieler Versuche gelingt es ihm nicht, durch Oxydation aus Chloranilsäure das Dichinon darzustellen. Nach seiner Meinung: „spricht dies entschieden für die Fittig'sche Formel, denn wenn wir uns in dieser Formel

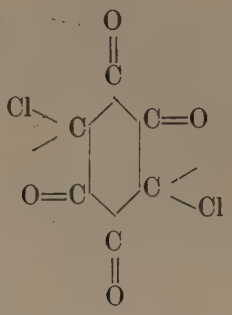


die beiden Wasserstoffatome wegdenken, so entsteht ein Körper, der ebenso wenig existenzfähig ist wie das Radikal Methyl, da die beiden an den gechlorten Kohlenstoffatomen freiwerdenden Valenzen sich nicht sättigen können.

---

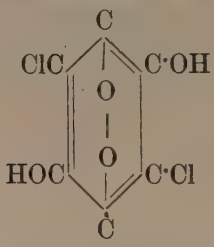
[1]) J. f. p. (N. F.) 42, S. 165.

Der Körper



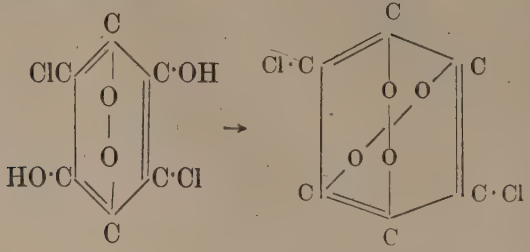
ist nicht denkbar."

Besäße die Chloranilsäure die Superoxydformel,



so ist für ihn kein Grund vorhanden, warum sich die Wasserstoffatome nicht unter Bildung eines Dichinons sollten wegoxydieren lassen.

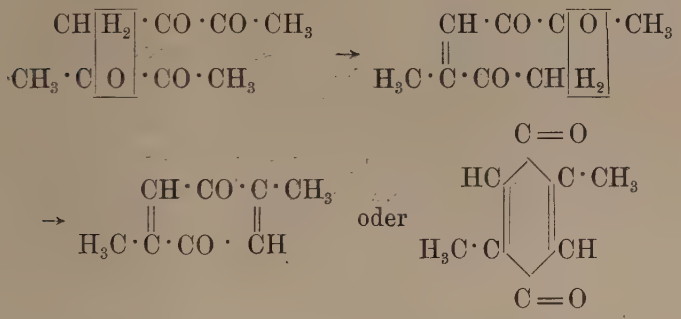
Herrn Nef ist nun entgegenzuhalten, daß die Verhältnisse unter Annahme der Superoxydformel genau so ungünstig für das Zustandekommen des Dichinons liegen; denn in diesem Falle würden sich zwei sich kreuzende superoxydartige Sauerstoffbrücken im Molekül bilden.



Es ist leicht verständlich, daß eine solche Anhäufung von Sauerstoffmolekeln im Innern des Benzolkerns nicht gut statthaben kann und Sprengung des ganzen Moleküls zur Folge haben wird; zumal schon beim Chinon selbst sehr große Neigung vorhanden ist, Sauerstoff abzugeben. Das Nichtzustandekommen eines Dichinons spricht weder zugunsten der Diketonformel noch zugunsten der Superoxydformel.

Deutung der synthetischen Methoden.

Weiterhin zieht man die Synthese von Chinonen aus Diketonen durch Ringschluß zum Beweis der Fittig'schen Diketonformel heran. Aus Diacetyl entsteht durch Alkali p-Xylochinon. Pechmann[1]) interpretiert die Reaktion folgendermaßen,



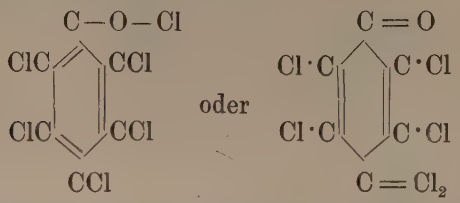
wobei also als Endprodukt das ungesättigte Diketon erscheint. Gerade so gut wie diese Synthese für die Diketonformel spricht, spricht die Entstehung des Chinons aus den Benzolderivaten für die aromatische, also Superoxydformel. Es kann somit die Herkunft keinen Beweis für die Struktur des Chinons liefern, da mit einer späteren Umlagerung in das definitive System gerechnet werden muß.

---

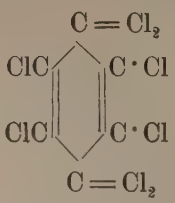
[1]) B. 24, S. 1420.

Die Absättigung des Chinons mit Chlor.

Die beiden Sauerstoffatome des Chinons werden bei vielen Reaktionen durch zwei einwertige Atome oder Radikale ersetzt. Graebe selbst führt als Stütze für seine Superoxydformel das Verhalten von Tetrachlorchinon gegen Phosphorpentachlorid an, indem er daraus nur das Hexachlorbenzol und trotz allen Suchens nicht das p-Hexachlorbenzoldichlorid erhielt. Bei ihm ist also an Stelle eines Sauerstoffatoms je ein Chloratom getreten. Dementgegen hat nun später Et. Barral [1]) das p-Hexachlorbenzoldichlorid C_6Cl_8 sowohl aus α-Hexachlorphenol



und Phosphorpentachlorid, als auch aus Tetrachlorchinon und Phosphorpentachlorid dargestellt und erteilt ihm folgende Formel,

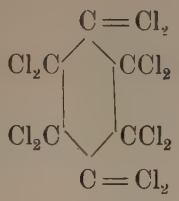


Hieraus ergibt sich für ihn die Richtigkeit der Fittig'schen Diketonformel für das Chinon.

---

[1]) C. Bl. 1895 I, S. 1059, 1061; Bull. Soc. Chim. Paris (3) 13, S. 418—427; 17, S. 744; 27, S. 668.

Merkwürdigerweise aber erhält Et. Barral selbst, wenn er weiteres Chlor in eine Lösung von p-Hexachlorbenzoldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff einleitet, das Hexachlorbenzol, also gar noch Chlorverlust, anstatt daß freies Chlor, wie zu erwarten, die Aethylenbindungen löste nnd dadurch ein Körper mit 12 Chloratomen entstände:



Diesen Gründen Et. Barral's für die Diketonformel wohnt demnach keine exakte Beweiskraft inne. Ja im p-Hexachlorbenzoldichlorid kann ebensogut eine molekulare Vereinigung von Chlor mit Hexachlorbenzol vorliegen, wodurch z. B. die Spaltung zu Hexachlorbenzol trotz Chlorzufuhr und auch das Versagen der Chloranlagerung selbst verständlich werden.

Es zeigt sich also, daß die Gründe, die bisher für die Diketonformel geltend gemacht wurden, einer kritischen Beleuchtung nicht standhalten. Die Diketonformel verdient daher die ihr zuerteilte herrschende Stellung nicht; alle speziell zu ihren Gunsten geltend gemachten Reaktionen lassen sich ebenso gut durch die Superoxydformel erklären.

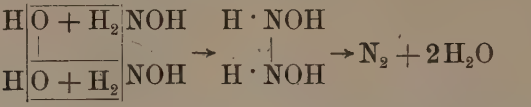
II. Die Auffassung des Chinons als Superoxyd.

Da nach Vorstehendem die Superoxydformel nicht als erledigt gelten darf, so konnte vermutet werden, daß die zur Stütze der Diketonformel des Chinons herangezogenen Reaktionen überhaupt den Superoxyden zukämen.

Zu diesem Zwecke untersuchte ich Superoxyde aliphatischer und aromatischer Natur in ihrem Verhalten gegen Ketonreagentien, Phenole, Phosphorpentachlorid und bei der Reduktion nach Paal.

Superoxyde gegen Ketonreagentien.

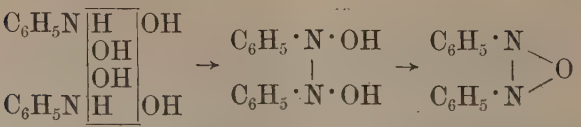
Die obige Annahme schien durch das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegenüber freiem Hydroxylamin gestützt zu sein, das sich analog der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon deuten läßt, mit darauffolgendem Zerfall des unbeständigen Zwischenproduktes in Wasser und Stickstoff



Als Vertreter der Superoxyde zog ich Wasserstoffsuperoxyd, Diaethylperoxyd, Benzoylsuperoxyd, und als aromatisches Superoxyd das Coerulignon heran, auf die ich Hydroxylamin, Hydrazin, Phenylhydrazin und Semikarbazid einwirken ließ.

Das Wasserstoffsuperoxyd.

Das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds den meisten Ketonreagentien gegenüber war bereits untersucht worden. So wirkt Wasserstoffsuperoxyd[1]) auf β-Phenylhydroxylamin oxydierend unter Bildung von Azoxybenzol



Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd

[1]) Bamberger, B. 33, S. 119.

auf Hydrazin[1]) und seine Salze entstehen wechselnde Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure, wobei als Zwischenprodukte „Buzylen“ $NH \cdot N \cdot NH \cdot NH_2$ oder „Aminotriimid“ $H_2N \cdot N\begin{matrix}\diagup \\ \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}NH \\ | \\ NH\end{matrix}$ sich bilden, die sich weiter in Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak zersetzen. Der Reaktionsverlauf könnte den beiden Gleichungen entsprechen:

$$2\,NH_2 \cdot NH_2 + 2\,O = N_4H_4 + 2\,H_2O$$
$$N_4H_4 = N_3H + NH_3.$$

Beim Phenylhydrazin[2]) erhält man unter starker Gasentwickelung Benzol und Diazobenzolimid

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}\diagup \\ \\ \diagdown\end{matrix}\begin{matrix}N \\ \| \\ N\end{matrix}$$

Als einziger Versuch fehlte beim Wasserstoffsuperoxyd sein Verhalten gegen Semikarbazid. Beim Zusammenbringen von salzsaurem Semikarbazid und Wasserstoffsuperoxyd trat keine Einwirkung ein. Machte ich jedoch das Semikarbazid aus seinem Salz frei, so erhielt ich unter Gasentwicklung Hydrazodikarbonamid

$$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO\,NH_2$$

Der Vorgang kann ebenfalls durch Oxydationswirkung gedeutet werden:

$$H_2N \cdot CO \cdot NH.\left|\begin{matrix}N \\ | \\ H_2O\end{matrix}\right|\begin{matrix}H_2 \\ | \\ O\end{matrix}\Bigg| + \left|\begin{matrix}H_2 \\ | \\ O\end{matrix}\right|\begin{matrix}N \\ | \\ H_2O\end{matrix}\Bigg| NH \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow H_2N \cdot CO \cdot NH$$
$$-NH \cdot CO \cdot NH_2 + N_2 + 4\,H_2O$$

Das Wasserstoffsuperoxyd liefert demnach keine dem Chinon entsprechende Kondensationsprodukte, sondern wirkt oxydierend auf alle Ketonreagentien.

---

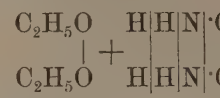
[1]) Tanatar, B. 35, S. 1810 (1902); Browne, C. Bl. 1905 II, S. 14; B. 38, 1825; J. of Amer. Chem. Soc. 27, S. 531/55. Browne u. Schetterly: J. of Amer. Chem. Soc. 30, S. 53; C. Bl. 1905 I, S. 1456; 1908 I, S. 923; 1909 II, (2), S. 1116/18.

[2]) Wurster, B. 20, S. 2633; Emil Fischer, A. 239, S. 216.

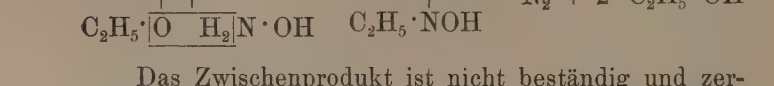
Das Diaethylperoxyd.

$$C_2H_5 \cdot O - O \cdot C_2H_5$$

Ueber das Diaethylperoxyd waren in dieser Hinsicht noch keine Versuche angestellt worden. Mit Hydroxylamin bildet Diaethylperoxyd, wie ich zeigen konnte, unter Stickstoffentwicklung nur Aethylalkohol, ein Vorgang, der sich entweder durch die reduzierende Wirkung des Hydroxylamins



oder analog der Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinon deuten läßt:



Das Zwischenprodukt ist nicht beständig und zerfällt dann in Alkohol und Stickstoff. Mit den übrigen Ketonreagentien, Hydrazin, Phenylhydrazin und Semikarbazid trat Diaethylperoxyd nicht in Reaktion.

Das Benzoylsuperoxyd.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \end{array}$$

Das Benzoylsuperoxyd wirkte auf Ketonreagentien lebhaft ein. Es zerstört in wässeriger Lösung, analog wie Thiele und Vanino[1]) dies auch schon für das Succinylperoxyd festgestellt hatten, Hydroxylamin unter lebhafter Stickstoffentwicklung, wodurch überwiegend Benzoësäuren neben Spuren von Benzhydroxamsäure entstehen. Diese Reaktion kann wie beim Diaethyl-

[1]) B. 29, S. 1725.

peroxyd entweder durch Reduktionswirkung des Hydroxylamins

$$\begin{array}{l} 1)\ C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot O \quad H\,H\,N\,OH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | + \\ \qquad C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot O \quad H\,H\,N\,OH \end{array} =$$

$$2\cdot C_6H_5\cdot COOH + N_2 + 2H_2O$$

oder in folgender Weise gedeutet werden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\,H_2\,N\cdot OH \\ \qquad\quad | + \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\,H_2\,N\cdot OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO.\,N\,OH \\ \\ C_6H_5\cdot CO.\,N\,OH \end{array} \rightarrow N_2 + 2\cdot C_6H_5\cdot COOH$$

$$C_6H_5\cdot C\begin{array}{c} OH \\ O + H_2 \end{array}NOH \rightarrow C_6H_5\cdot C\begin{array}{c} OH \\ \| \\ NOH \end{array} + H_2O$$

In der Erklärung der Reaktionen des Benzoylsuperoxyds den übrigen Ketonreagentien gegenüber möchte ich mich der Ansicht Thiele's und Vanino's[1]) anschließen. Diese betonen ausdrücklich, daß sie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Benzoylsuperoxyd kein Imid erhielten, sondern neben reichlicher Menge Benzoësäure auch Monobenzoylphenylhydrazin unter Stickstoffentwicklung. Der Verlauf der Reaktion von Benzoylsuperoyxd auf Hydrazin deutet sich dann in analoger Weise wie folgt:

$$\begin{array}{l} 1)\quad 2\cdot \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ \quad | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{array} + H_2N\cdot NH_2 \longrightarrow 2\cdot \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO \\ \\ C_6H_5\cdot CO \end{array}\!\!>O + N_2 + 2H_2O \\ \\ )\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO \\ C_6H_5\cdot CO \end{array}\!\!>O + H_2N\cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5\cdot COOH + C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \end{array}$$

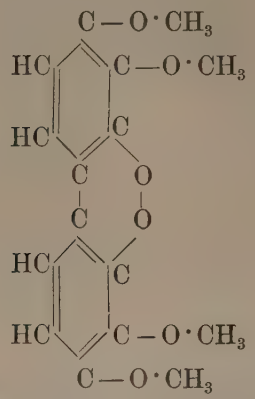
Ich erhielt also Benzoësäure und Benzoylhydrazin. Für diese Interpretation spricht auch mein Versuch mit Benzoylsuperoxyd und Semikarbazid, wobei in analoger Weise unter Stickstoffentwicklung Benzoylsemikarbazid und Benzoësäure entstehen:

[1]) B. 29, S. 1725.

1] $C_6H_5 \cdot CO \cdot O + H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \diagdown O \diagup C_6H_5 \cdot CO$

2] $C_6H_5 \cdot CO \diagdown O \diagup C_6H_5 \cdot CO + H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot COOH.$

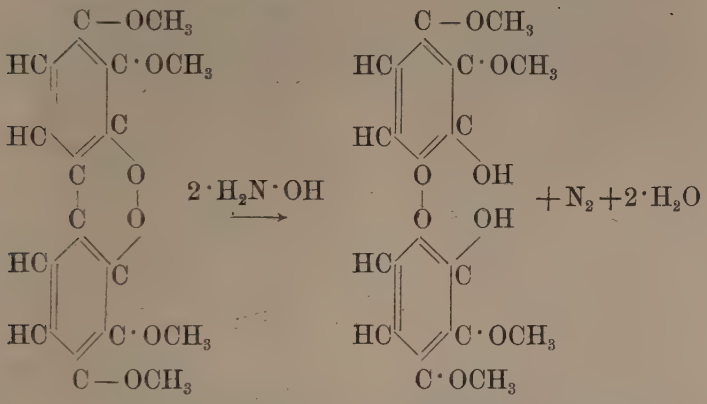
Das Coerulignon.



Da Wasserstoffsuperoxyd selbst und auch die aliphatischen Superoxyde ganz andere Reaktionen wie das Chinon zeigten, ging ich zu den aromatischen Superoxyden über, welche die superoxydartig gebundenen Sauerstoffatome an verschiedene Benzolkerne geknüpft enthalten. Von diesem Typus kamen zwei Superoxyde, das Purpurogallin und Coerulignon, in Betracht. Da aber, wie in neuerer Zeit festgestellt wurde [1]), das Purpurogallin in seiner Konstitution noch unsicher ist, so blieb für meine Versuche nur noch das Coerulignon über. Das nur schwierig zu beschaffende unreine Coerulignon reichte nach der Reinigung gerade dazu hin, die Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semikarbazid zu

[1]) B. 46, S. 3151, 3868.

studieren. Das Coerulignon wirkte auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin genau wie p-Benzochinon, indem es unter starker Stickstoffentwicklung die Reagentien zerstörte und sich dabei selbst zu Hydrocoerulignon reduzierte.



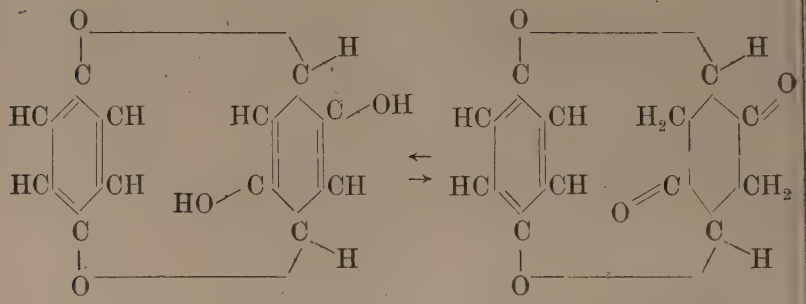
Auf Semikarbazid wirkte Coerulignon überhaupt nicht ein.

Ueberblicken wir die Resultate dieser Untersuchungsreihen im Zusammenhang, so zeigt sich, daß das Verhalten der Superoxyde gegen Ketonreagentien mit Ausnahme des aromatischen Coerulignons sich nicht mit dem Verhalten des Chinons in Analogie stellen, und nicht in ein einheitliches Schema bringen läßt, da die Reaktionen in verschiedenartiger Weise verlaufen, sodaß sich durch Vergleich mit andern Superoxyden keine Stütze für die Superoxydformel des Chinons gewinnen läßt.

Superoxyde und Phenole.

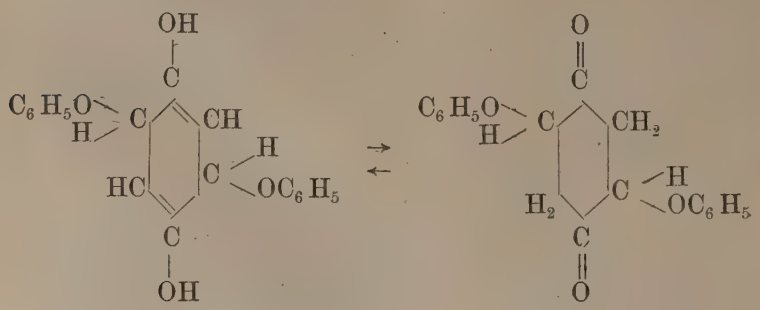
Bekanntlich besitzen die Chinone die Fähigkeit, die verschiedensten Moleküle zu addieren. Ueber den Mechanismus der hierbei sich abspielenden Vorgänge und die Konstitution der primär entstehenden Addi-

tionsprodukte herrschen seit langer Zeit Meinungsverschiedenheiten. Im Vordergrunde des Interesses stehen die Additionsprodukte der Chinone mit Hydrochinon, die sogenannten Chinhydrone. Sie treten auf sowohl bei der Reduktion des Chinons als auch bei der Oxydation des Hydrochinons. Von den vielen Strukturformeln, die für das Chinhydron des p-Benzochinons aufgestellt worden sind, will ich die Posner'sche[1]) hier anführen:



Enolform. Ketoform.

Ebenso wie mit zweiwertigen addiert sich Chinon auch mit einwertigen Phenolen, und zwar mit diesen zu Phenochinonen, für die Posner folgende Formeln in Vorschlag bringt:



Enolform. Ketoform.

[1]) A. 336, S. 85 (1904).

Die Fähigkeit dieser Chinhydron- und Phenochinonbildung kann man aus der Diketonformel des Chinons nicht herauslesen. Es lag daher die Vermutung nahe, daß dies die typische Eigenschaft der bisher noch wenig studierten superoxydartigen Verbindungen sei. Ich untersuchte deshalb aliphatische Superoxyde in ihrem Verhalten gegen Hydrochinon und Phenol. Es zeigte sich, daß diese nicht befähigt sind, chinhydronartige Verbindungen zu liefern. Es fand keine Einwirkung statt.

Die Chinhydronbildung ist also nicht an den Superoxydcharakter als solchen gebunden.

Superoxyde und Phosphorpentachlorid.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Benzochinon entsteht nach Graebe[1]) Hexachlorbenzol unter Eliminierung der superoxydartig gebundenen Sauerstoffatome und Ersatz derselben durch je ein Chloratom — was für die Superoxydformel spricht.

Nach Et. Barral[2]) entsteht p-Hexachlorbenzoldichlorid unter Ersatz der beiden Chinonsauerstoffe durch vier Chloratome, was zugunsten der Diketonformel geltend gemacht wurde. Es war nun von Wichtigkeit, zu untersuchen, wie sich aliphatische Superoxyde gegen dieses Reagenz verhielten. Beim Diäthylperoxyd war keine Einwirkung zu konstatieren, während das Benzoylsuperoxyd Benzoylchlorid lieferte:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{matrix}\right\} + 2\,PCl_5 \rightarrow 2\cdot C_6H_5\cdot CO\cdot Cl + Cl_2 + 2\cdot POCl_3$$

Durch dieses Ergebnis war gezeigt, daß eine Einwirkung nicht immer eintritt, wenn aber, dann unter Eliminierung der superoxydartig gebundenen Sauerstoffatome und Ersatz derselben durch je ein Chloratom, wie Graebe für das Chinon gefunden hatte.

[1]) A. 263, S. 16–31.

[2]) C. Bl. 1895 I, S. 1059.

Reduktion der Superoxyde nach Paal.

Da sich das Chinon bei der Reduktion nach Paal unter Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff zu Hydrochinon reduzieren ließ, welche Reaktion ihre prägnanteste Deutung nach der Superoxydformel findet, zog ich zum Vergleiche Superoxyde heran, die ich gleichfalls der Reduktion nach Paal unterwarf. Es trat analog der Deutung, die ich bei der Chinonreduktion zugrunde legte, gleichfalls Aufspaltung der Superoxydbindung unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome pro Molekül ein und es resultierten die entsprechenden Hydroxylverbindungen.

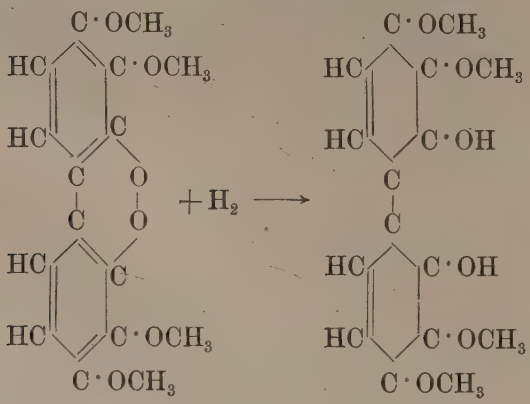
Beim Diaethylperoxyd entstand also Aethylalkohol:

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O \\ | \\ C_2H_5\cdot O \end{matrix} + H_2 \rightarrow 2\cdot C_2H_5\cdot OH$$

beim Benzoylsuperoxyd Benzoësäure:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{matrix} + H_2 \rightarrow 2\cdot C_6H_5\cdot COOH$$

beim Coerulignon Hydrocoerulignon:



Sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen Superoxyde können nach den

vorstehenden Resultaten nicht völlig mit dem p-Benzochinon in Parallele gestellt werden, da sie zum Teil ein abweichendes Verhalten zeigen. Dieses abweichende Verhalten schließt m. E. dennoch nicht aus, daß der Sauerstoff im Chinon superoxydartig gebunden ist, da für das Zustandekommen des typischen Chinonverhaltens zwei Faktoren gemeinschaftlich in Frage kommen können, — aromatischer Kern und superoxydartiger Sauerstoff als Substituent.

III. Gründe für die Superoxydnatur.

Wie sich aus den vorstehenden Erörterungen ergibt, ist kein Argument vorhanden, das in bündiger Weise unter Ausschluß der Superoxydformel das Chinon als Diketon charakterisiert. Dies tut, wie besonders betont sein mag, selbst nicht das als Hauptstütze betrachtete Chinondioxim, in Anbetracht seiner Charakterisierung als Benzolderivat durch die Reduktion. Das Gleiche gilt auch für sämtliche zur Stütze der Diketonformel herangezogenen Argumente. Dagegen sind eine Reihe von Reaktionen bereits angeführt worden, die mit der Fittigschen Diketonformel nur gezwungen in Einklang gebracht werden können. Im Folgenden seien nun die Argumente angeführt, die nur mit Hülfe der Superoxydformel ihre Deutung finden.

Chinon und Kaliumpermanganat.

Läßt man auf Wasserstoffsuperoxyd ein starkes Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat einwirken, so gibt es unter Zersetzung seinen Sauerstoff ab. Clover und Richmond[1]) beobachteten dieselbe Er-

[1]) Amer. Journ. 29, S. 120. (1903).

scheinung bei anderen Superoxyden. Es findet hier unter Entfärbung des Kaliumpermanganats Reduktion zu einer niederen Oxydationsstufe statt, wobei sowohl Superoxyd als auch Kaliumpermanganat ihren Sauerstoff abgeben.

Ich konnte nun zeigen, daß sich das Chinon dem Kaliumpermanganat gegenüber genau so verhält. Auch hier reduziert Kaliumpermanganat unter Eliminierung eines Sauerstoffatoms, worauf unter Wasseraufnahme Hydrochinon entsteht. Das Chinon zeigt also hier ein den Superoxyden ähnliches Verhalten. Diese merkwürdige Tatsache, daß ein Oxydationsmittel auf Chinon reduzierend wirkt, veranlaßt mich, auf die doppelte Wirkung einiger Reagentien auf p-Benzochinon aufmerksam zu machen.

1) Wie wir eben gesehen haben, reduziert Kaliumpermanganat Chinon zu Hydrochinon, während es umgekehrt Hydrochinon zu Chinon zu oxydieren vermag.

2) Hydroxylamin vermag sowohl im freien Zustand als auch in alkalischer und saurer Lösung reduzierend auf Chinon zu wirken. Unter Umständen kann es aber auch in sauren Lösungen oxydierend auf Hydrochinon wirken, wie dies die Chinonoximbildung aus Hydrochinon zeigt.

3) Sodann wird Chinon durch Palladiumschwarz in Wasserstoffatmosphäre zu Hydrochinon reduziert, während eine wässerige Lösung von Hydrochinon durch Palladiumschwarz teilweise zu Chinon dehydriert[1]) wird.

4) Jodwasserstoffsäure reduziert Chinon zu Hydrochinon, Jod oxydiert Hydrochinon zu Chinon.

Die oxydierende Wirkung.

Ueber eine wichtige und charakteristische Eigenschaft des Chinons vermag uns die Fittig'sche Formel keinen Aufschluß zu geben. Einzig und allein durch

[1]) Wieland, B. 45, S. 484.

die Superoxydformel findet die äußerst starke oxydierende Wirkung des Chinons ihre Deutung. Das Chinon vermag aus Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure die Halogene in Freiheit zu setzen, wobei es selbst zu Hydrochinon reduziert wird. Auf die Oxydation von Jodwasserstoffsäure zu Jod, Titantrichlorid zu Titantetrachlorid und Stannochlorid zu Stannichlorid hat man quantitative Bestimmungen gegründet. Mit Hülfe der Oxydation von Hydrocoerulignon zu Coerulignon kann man die kleinsten Mengen Chinon nachweisen.

Wie schon erwähnt, verliert das Chinon seine Oxydationsfähigkeit auch nicht in seinen Chlor- und Bromadditionsprodukten. Im Gegensatz hierzu steht das p-Diketohexamethylen, welches diese Wirkung nicht im abgeschwächtesten Sinne zeigt.

Leichter Uebergang des Chinons in Hydrochinon und umgekehrt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sowie bei der Paal'schen Reduktion wird das Chinon leicht in Hydrochinon verwandelt. Umgekeht aber läßt sich durch Oxydation das Hydrochinon äußerst leicht in Chinon überführen. Die Deutung dieses leichten wechselseitigen Uebergangs zwischen Hydrochinon und Chinon kann durch die Diketonformel nur bei der Annahme eines jedesmaligen Bindungswechsels im Innern des Moleküls gedeutet werden. Ein derartig leichter Uebergang eines aromatischen Systems in ein nichtaromatisches steht völlig ohne Analogie da; denn schon beim Einfluß kurzwelliger Strahlen bildet Hydrochinon unter Wasserstoffabspaltung Gleichgewicht mit Chinon. Dieser Vorgang ist in der Wasserstoffatmosphäre umkehrbar[1]). Bei der Superoxydformel dagegen bleibt die Annahme einer jedesmaligen Aenderung in

[1]) Bartley und Little, C. Bl. 1911 II. S. 448.

den inneren Bindungsverhältnissen erspart, weil stets ein intakter Benzolkern vorhanden ist.

Physikalisches Verhalten des Chinons.

Hat nun die chemische Untersuchung gezeigt, daß die Superoxydformel tatsächlich Vorzüge besitzt, so müßten die physikalischen Methoden erst recht befähigt sein, Auskunft über den Zustand des Chinons zu geben, da hierbei mit irgendwelchen Umlagerungserscheinungen überhaupt nicht zu rechnen ist. Stewart und Hartley[1]) haben das Spektrum des Chinons und seiner Chlorderivate untersucht und gefunden, daß letztere das benzoide Bandenspektrum besitzen. In neuerer Zeit hat nun Hartley[2]) nochmals das physikalische Verhalten untersucht und kommt dabei zu folgendem Schlusse: „Auf Grund der vorliegenden Arbeit über p-Benzochinon und seine Derivate, p-Benzochinonchlorimid, -dichlorimid, p-Benzochinonoxim und -dioxim mit seinem chemischen Verhalten als kräftig oxydierende Substanz unter dem Einfluß des Lichtes, und auf Grund der neueren Experimente über das Dampf- und Lösungsspektrum des Chinons, Chinols und Chinhydrons, scheint kein Zweifel mehr vorhanden, daß das p-Benzochinon ein Benzolderivat ist."

IV. Zusammenfassung.

Fassen wir auf Grund der vorstehenden Untersuchungen alle Momente, die nun zur Beurteilung des Chinonproblems von Bedeutung sind, zusammen, so erhalten wir folgendes Bild:

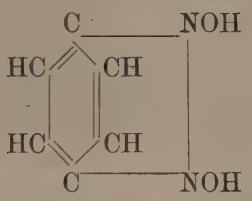
---

[1]) Journ. of Chem. Soc. 84, S. 507, 618 (1906).

[2]) Journ. of Chem. Soc. 95 I, S. 58, in wörtlicher Uebersetzung.

1. Das Chinon gibt bei der Reduktion nach Paal Hydrochinon und nicht p-Diketohexamethylen.
2. Das Chinon liefert zwar mit Hydroxylamin und und Semikarbazid Kondensationsprodukte. Diese bisher als normale Oxime und Semikarbazone entsprechend der Diketonformel aufgefaßten Verbindungen zeigten in keinem Falle ein dieser Konstitution entsprechendes Verhalten.

Das Chinondioxim lieferte bei der Reduktion p-Phenylendiamin und nicht das Dioxim des p-Diketohexamethylens, verhielt sich also als echtes Benzolderivat, sodaß ihm nicht im Sinne der Fittig'schen Formel Oximkonstitution zukommen kann, sondern entsprechend der Superoxydformel des Chinons folgende Konstitution:



also Benzolring mit —N—N—brücke im Molekül.

Dementsprechend trat auch die vielfach bei echten Oximen und Semikarbazonen beobachtete wechselseitige Verdrängung der stickstoffhaltigen Atomgruppen in den Kondensationsprodukten des Chinons mit Ketonreagentien nicht ein.

Desgleichen ließ sich die Beckmann'sche Umlagerung beim Chinondioxim nicht realisieren.

Das Verhalten des Chinondisemikarbazons entspricht gleichfalls der Graebe'schen Superoxydformel. Es liefert bei der Reduktion p-Phenylendisemikarbazid und nicht das Disemikarbazon des p-Diketohexamethylens. Ein völlig analoges Verhalten zeigten auch das Chinonmonoxim, Chinon-

monosemikarbazon und das Chinonoximsemikarbazon.

5. Nef sieht durch Anlagerung von zwei und vier Bromatomen an das Chinonmolekül die Diketonformel für bewiesen an. Nun aber hat sich die Stellung der angelagerten Bromatome im Chinondibromid weder durch Nef selbst noch auf den von mir eingeschlagenen Wegen nachweisen lassen, sodaß ein exakter Beweis für die Aethylenbindungen in der Diketonformel bis heute noch nicht erbracht ist. Selbst eine Anlagerung in o-Stellung kann nicht beweisend für die Diketonformel sein, weil sich eine solche sehr wohl mit der Superoxydformel in Einklang bringen läßt, wenn man die Anlagerungsfähigkeit auf die beeinflussende und dirigierende Kraft der superoxydartig gebundenen Sauerstoffatome als Substituenten zurückführt. Mit der Bromanlagerung an das Chinonmolekül ist also entgegen Nef kein Argument für die Fittigsche Diketonformel gewonnen.
4. Die Oxydation des Chinons zu Maleïnsäure spricht nicht, wie Kempf annimmt, entschieden für die Fittig'sche Diketonformel, sondern im Gegenteil mehr zu Gunsten der Graebe'schen Superoxydformel.
5. Das Nichtzustandekommen eines Dichinons durch Oxydation von Chloranilsäure ist für eine Entscheidung zwischen den beiden strittigen Formeln bedeutungslos, da es sich mit beiden Formeln in Einklang bringen läßt.
6. Die Synthese des Chinons aus Diketonen, die anscheinend die Fittig'sche Diketonformel stützt, sagt nichts aus, da ihr die leichte Darstellung des Chinons aus Hydrochinon, also aus aromatischen Verbindungen gegenübersteht.
7. Das von Et. Barral erhaltene p-Hexabenzol-

dichlorid spricht nach ihm für die Diketonformel. Dagegen ist einzuwenden, daß

a) Graebe trotz eifrigen Suchens diese Verbindung auf demselben Wege nicht erhielt;

b) dieser Körper kein seiner Konstitution entsprechendes Verhalten zeigt, da beim Einleiten von Chlor in seine Lösung kein Chlor aufgenommen, sondern im Gegenteil Chlor abgespalten wird;

c) ebenso gut eine molekulare Vereinigung von Chlor und p-Hexachlorbenzol vorliegen kann.

8. Sowohl die aliphatischen als auch die aromatischen Superoxyde können mit dem Chinon nicht völlig in Parallele gestellt werden; denn während sie sich dem Phosphorpentachlorid gegenüber und bei der Reduktion nach Paal völlig analog verhalten, zeigen sie den Ketonreagentien und Phenolen gegenüber ein ganz abweichendes Verhalten. Dieses abweichende Verhalten sagt jedoch nichts dagegen aus, daß der Sauerstoff im Chinon superoxydartig gebunden ist, da für das Zustandekommen des typischen Chinonverhaltens zwei Faktoren in Frage kommen können: — aromatischer Kern und superoxydartiger Sauerstoff als Substituent.

9. Das Chinon verhält sich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung den Superoxyden analog, indem beide, unter gleichzeitiger Reduktion des Chinons zu Hydrochinon und Entfärbung des Kaliumpermanganats ihren Sauerstoff abgeben.

10. Die oxydierende Wirkung des Chinons vermag nur durch die Graebe'sche Superoxydformel ihre Deutung zu finden.

11. Um den leichten wechselseitigen Uebergang der Chinon- in die Hydrochinonreihe zu deuten, muß

man bei der Diketonformel einen jedesmaligen Bindungswechsel im Innern des Moleküls annehmen, während bei der Superoxydformel eine solche Annahme erspart bleibt, da stets ein intakter Benzolkern vorhanden ist.

12. In seinem physikalischen Verhalten erweist sich das Chinon als Benzolderivat.

Aus dem vorstehenden Bilde ist ersichtlich, daß

A. kein Argument vorhanden ist, das die Graebe'sche Superoxydformel des Chinons ausschließt;

B. es Reaktionen gibt, die nur durch die Superoxydformel erklärlich sind;

C. es Argumente gibt, die gegen die Fittigsche Diketonformel sprechen,

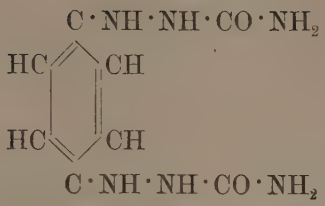
sodaß auf Grund des vorhandenen Materials die Graebe'sche Superoxydformel den Vorzug verdient.

B. Chinonderivate.

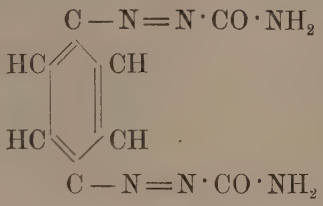
Bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen tauchten eine Reihe von Problemen auf, die nicht im engeren Zusammenhang mit der Klärung des Chinonproblems stehen, jedoch aus anderen Gründen eine Weiterführung verdienen, da sie zu neuen und zum Teil schwer zu beschaffenden Körpern führen.

I. Verhalten des p-Phenylendisemikarbazids.

Bei der Reduktion des p-Chinondisemikarbazons nach Paal war durch Anlagerung von einem Molekül Wasserstoff ein bisher unbekannter Körper folgender Konstitution entstanden:

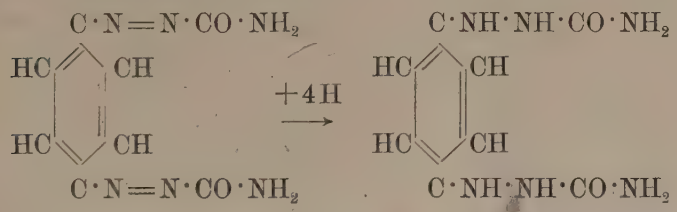


Da er zwei Semikarbazidgruppen in p-Stellung an einem Benzolkern trägt, so ist er als p-Phenylendisemikarbazid zu bezeichnen. Durch die verschiedensten Oxydationsmittel, besonders aber durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung läßt sich das p-Phenylendisemikarbazid zu p-Phenylen-bis-diazokarbonamid:



oxydieren.

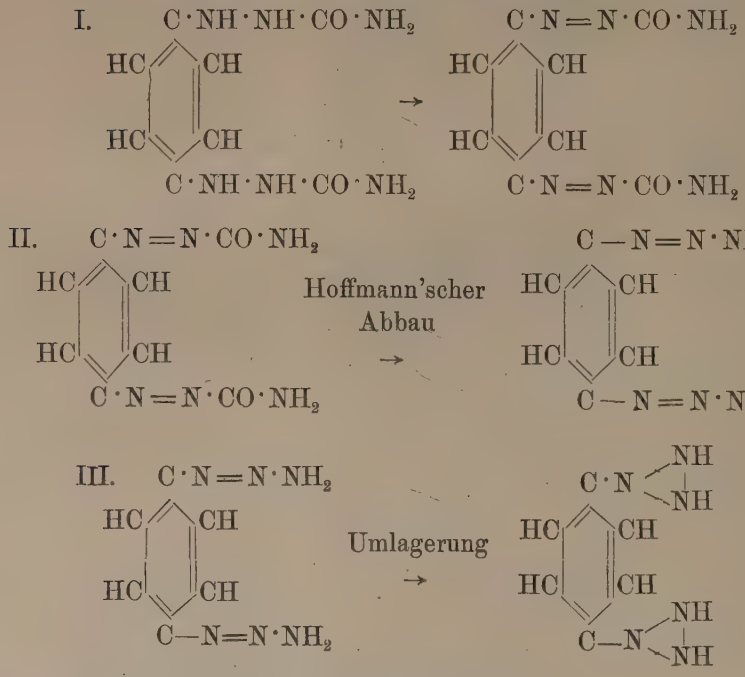
Um zu konstatieren, ob nicht durch Oxydation das Chinondisemikarbazon zurückgebildet worden war, wurde das Oxydationsprodukt nach Paal reduziert. Unter Aufnahme der theoretisch einer Anlagerung von zwei Molekülen entsprechenden Wasserstoffmenge entstand das p-Phenylendisemikarbazid:



Die Konstitution des Oxydationproduktes war dadurch eindeutig bewiesen, weil es als Chinondisemikarbazon nur ein Molekül Wasserstoff hätte anlagern dürfen.

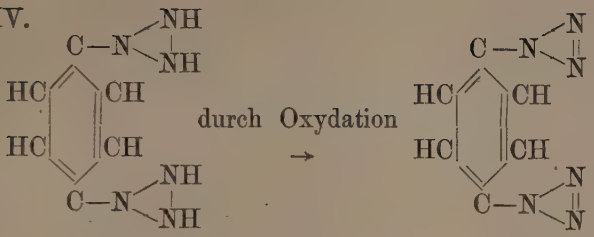
Diese Verbindung enthält zwei Diazogruppen an einem Benzolkern nnd kann demnach analog dem Phenylazokarbonamid p-Phenylen-bis-diazo-karbonamid genannt werden.

Das Phenylsemikarbazid wird durch Natriumhypochlorit in alkalischer Lösung in Diazobenzolimid verwandelt[1]). Da das p-Phenylendisemikarbazid zwei Semikarbazidgruppen an einem Benzolkern besitzt, so war zu erwarten, daß diese in gleicher Weise in den Stickstoffring übergeführt würden. In der Tat entstand aus p-Phenylendisemikarbazid p-Bis-triazobenzol, dessen Entstehung, wie Darapsky[2]) bei der Oxydation von Phenylsemikarbazid zu Diazobenzolimid annimmt, über folgende Zwischenprodukte gedeutet werden kann:



[1]) Darapsky, J. pr. Ch. 76, 433.
[2]) l. c.

IV.

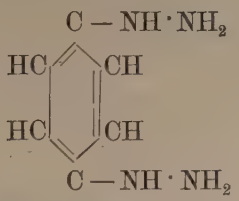


p-Bis-triazobenzol erhält man auch in verschiedenen Ausbeuten, wenn man p-Phenylen-bis-diazo-dikarbonamid und Chinondisemikarbazon derselben Reaktion unterwirft.

Das p-Phenylendisemikarbazid läßt sich weder acetylieren, noch mit Acetessigester kondensieren.

II. Das p-Phenylendihydrazin.

Das p-Phenylendisemikarbazid stellt ein Derivat folgenden Grundkörpers dar:



also des p-Phenylendihydrazins. Das p-Phenylendisemikarbazid kann demnach auch als

ω-ώ-Dikarbonamid-p-phenylendihydrazin

bezeichnet werden. Da ich ein Derivat des Grundkörpers in Händen hatte, schien es mir von Interesse, Versuche anzustellen, das bisher unbekannte p-Phenylendihydrazin selbst darzustellen. Bisher sind solche o-, m- und p-Dihydrazine überhaupt noch nicht erhalten worden. Außer dem von Franzen[1]) hergestellten 2,3 Naphtylendihydrazin sind nur solche Dihydrazine bekannt,

[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 76, S. 205.

deren Hydrazingruppen an verschiedenen Kernen eines Ringsystems haften. Da schon die einfachen Hydrazine äußerst reaktionsfähige Körper sind, so war von dem p-Phenylendihydrazin eine noch größere Reaktionsfähigkeit zu erwarten.

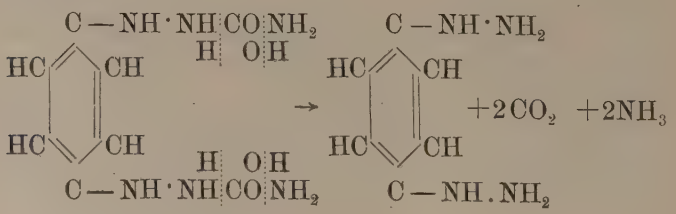
Besondere Wichtigkeit würde es noch dadurch erhalten, daß es der Theorie nach imstande wäre, zwei Moleküle Acetessigester zu binden. An einem Benzolkern würden dann in p-Stellung zwei Pyrazolonkerne haften. Da die physiologische Wirkung des Antipyrins dem Pyrazolonkern zugeschrieben wird, so könnte dem neuen Kondensationsprodukt gleichfalls wertvolle und verstärkte physiologische Wirksamkeit zukommen.

Verseifung des p-Phenylendisemikarbazids.

Da das p-Phenylendisemikarbazid dem Phenylsemikarbazid entsprechend gebaut ist, so waren analoge Abbauprodukte zu erwarten, wie schon bei der Darstellung des p-Bis-triazo-benzols gezeigt wurde. Nach Pinner[1]) läßt sich das Phenylsemikarbazid durch Salzsäuregas in Phenylhydrazin, Kohlensäure und Ammoniak verseifen.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot \overset{H}{\underset{}{|}}CO \cdot \overset{O}{\underset{}{|}}NH_2 \rightarrow C_6H_5NH \cdot NH_2 + CO_2 + NH_3.$$

Würde sich das p-Phenylendisemikarbazid unter denselben Bedingungen in gleicher Weise verseifen lassen, so müßte das gesuchte p-Phenylendihydrazin entstehen:



[1]) B. 21, S. 1325.

Zu diesem Zwecke stellte ich mit den verschiedensten Reagentien Verseifungsversuche mit p-Phenylendisemikarbazid an. Mit Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen trat neben Verharzung immer eine Base auf, jedoch in so geringer Menge, daß eine Identifizierung oder eine Feststellung ihrer Eigenschaften nicht stattfinden konnte. Auch mit alkalischen Mitteln war eine Verseifung nicht zu erreichen. Es entstand dabei in geringer Menge p-Bis-triazo-benzol, die Hauptmenge des p-Phenylendisemikarbazid wurde nicht angegriffen.

Die geringe Ausbeute an Base bei der Verseifung des p-Phenylendisemikarbazids mit Salzsäure war möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die beiden Hydrazogruppen nicht genügend vor der Zersetzung mit Säuren geschützt waren. Derartige Gruppen schützt man in vielen Fällen dadurch, daß man die Wasserstoffatome durch Acetylgruppen ersetzt. Werden nach der Verseifung die Acetylgruppen wieder abgespalten, so resultierte in meinem Falle das p-Phenylendihydrazin. Wie schon erwähnt, ist das p-Phenylendisemikarbazid nicht acetylierbar, sodaß ich genötigt war, auf andere Weise den Schutz der Hydrazogruppen herbeizuführen, um die Karbamidgruppe beweglicher zu machen.

Phenylsemikarbazid geht beim Kochen mit Anilin in 1,4 Diphenylsemikarbazid über:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2N \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + NH_3$$

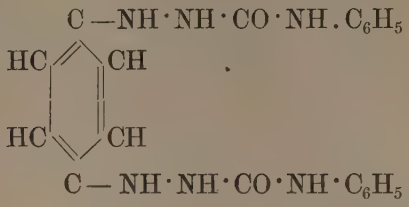
welches sich leicht durch verseifende Agenzien in Phenylhydrazin, Anilin und Kohlensäure spalten läßt[1]):

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot \underset{H}{NH} \underset{O}{CO} \underset{H}{NH} \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + CO_2 + H_2N \cdot C_6H_5$$

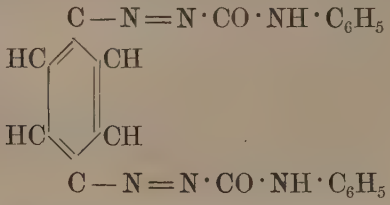
Beim Kochen von p-Phenylendisemikarbazid mit überschüssigem Anilin erhielt ich eine Verbindung, die

[1]) Borsche, A. 334, S. 179.

analog dem 1,4 Diphenylsemikarbazid folgende Konstitution zeigen sollte:

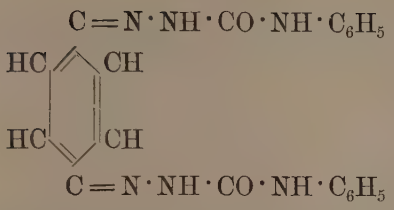


Die von dem erhaltenen Körper ausgeführten Analysen wiesen aber darauf hin, daß hier nicht einfach Anilin in die Karbonamidgruppe eingetreten war, sondern eine andere Reaktion stattgefunden haben mußte. Behandelte ich p-Phenylen-bis-diazokarbonamid in derselben Weise mit Anilin, so erhielt ich einen Körper, der sich dem aus Anilin und p-Phenylendisemikarbazid gewonnenen analog verhielt. Denn anch seine Analysen ergaben, daß er nicht die erwartete Konstitution hatte:



Da diese beiden Verbindungen ein so merkwürdiges Verhalten gegen Anilin zeigten, ließ ich auch auf Chinondisemikarbazon unter denselben Bedingungen Anilin einwirken. Es entstand wiederum ein den obigen völlig gleichendes Produkt. Daß hier nicht einfach Anilin in die Karbonamidgruppe eingetreten war, zeigte sich weiterhin, dadurch, daß das entstandene Produkt mit Chinondiphenyldisemikarbazon[1]) nicht identisch war:

[1]) A. 334, S. 171.



Zur Aufklärung dieser drei durch Reaktion von Anilin mit p-Phenylendisemikarbazid, p-Phenylen-bis-diazokarbonamid und Chinondisemikarbazon entstandenen Produkte ließ ich auch auf Chinondiphenyldisemikarbazon Anilin im Überschuß einwirken. Es entstand dasselbe Produkt wie bei der direkten Einwirkung von Anilin auf Chinondisemikarbazon. Dies bewies, daß eine tiefere Umänderung des Moleküls vor sich gegangen sein mußte. Das Reaktionsprodukt ließ sich auch nicht nach Paal reduzieren. Die Analysen der drei fraglichen Produkte ließen vermuten, daß ihnen noch Verunreinigungen beigemengt waren, die sich durch Kristallisation nicht entfernen ließen.. Es wurde deshalb versucht sie durch Sublimation zu reinigen. Die Sublimationsprodukte konnten durch Verbrennung und andere charakteristische Reaktionen als symmetr. Diphenylharnstoff identifiziert werden Durch Kochen mit Anilin war demnach eine Spaltung von p-Phenylendisemikarbazid, p-Phenylen-bis-diazokarbonamid und Chinondisemikarbazon in symm. Diphenylharnstoff eingetreten, sodaß auch auf diese Weise die Karbonamidgruppen nicht beweglich gemacht werden konnten.

Aufbau aus Hydrochinon und Hydrazin.

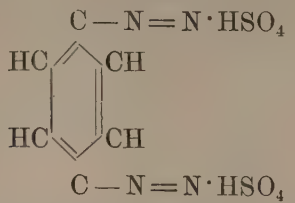
Das erste und einzige Dihydrazin, welches die Hydrazingruppen an einem Kern trägt, das 2,3 Naphtylendihydrazin, war von H. Franzen[1]) durch direkten Aufbau aus 2,3 Dioxynaphtalin und Hydrazin dar-

[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 76. S. 205.

gestellt worden. Wollte man p-Phenylendihydrazin analog aus seinen Komponenten aufbauen, so mußte man vom Hydrochinon und Hydrazin ausgehen. Beim Zusammenbringen von Hydrochinon und Hydrazin nach der Vorschrift von Franzen erhielt ich ein einfaches Additionsprodukt, das aus einem Molekül Hydrochinon und einem Molekül Hydrazin bestand. Diese Additionsfähigkeit des Hydrochinons an Hydrazin war eine so merkwürdige Tatsache, daß ich analoge Produkte darzustellen versuchte, zumal in der Literatur[1]) schon Andeutungen vorhanden waren, daß z. B. Phenylhydrazin und Hydrochinon kristallisierende Verbindungen geben, ohne daß diese Beobachtungen weiter verfolgt worden wären. Ließ ich Phenylhydrazin und Hydrochinon unter denselben Bedingungen wie beim Hydrazin aufeinander einwirken, so erhielt ich eine Verbindung, die aus einem Molekül Hydrochinon und zwei Molekülen Phenylhydrazin bestand. Auch das Hydrocoerulignon vermag ein leicht wieder spaltbares Additionsprodukt mit Phenylhydrazin im Verhältnis der Moleküle 1 : 1 zu liefern:

$$C_{16}H_{18}O_6 \cdot C_6H_8N_2$$

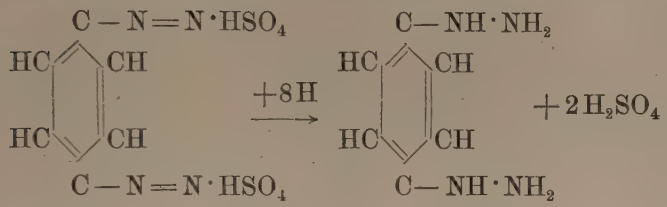
Reduktion des p-Tetrazobenzolsulfats.



Das dem p-Phenylendihydrazin analoge Phenylhydrazin wird durch Reduktion der Benzoldiazoniumverbindungen hergestellt. Die doppelten Benzoldia-

[1]) J. f. p. Ch. 72, S. 108; C. Bl. 1925 II, S. 1024; B. 22, S. 2194; B. 46, S. 1913.

zoniumverbindungen, wie p-Tetrazobenzolsulfat, sind zwar darstellbar, aber sehr unbeständig. Durch Anwendung einer vorsichtigen Reduktion erschien es möglich zu dem p-Phenylendihydrazin zu gelangen:



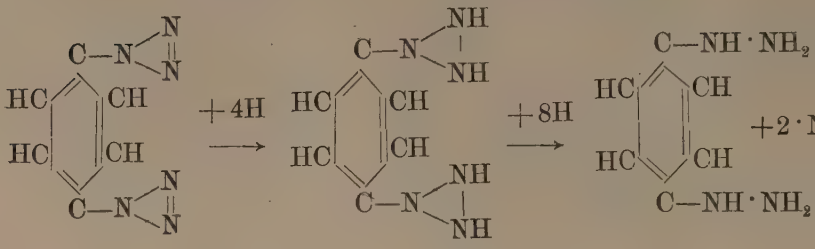
Wegen der Unbeständigkeit der Ausgangskörper bei höherer Temperatur mußte eine Reduktionsmethode angewandt werden, bei der jede Wärmeentwicklung ausgeschlossen war. Ich zog deshalb die Paal'sche Reduktionsmethode heran. Da über das Verhalten der beständigeren Benzoldiazoniumverbindungen bei dieser Reduktionsmethode nichts bekannt war, so unternahm ich einen Vorversuch mit Benzoldiazoniumchlorid. Obschon kein Wasserstoff absorbiert wurde, war eine Zersetzung vor sich gegangen; denn als Endprodukt konnte Phenol isoliert werden. Es scheint, daß hier das Palladium allein eine Zersetzung bewirkt. Auch das p-Tetrazobenzolsulfat wurde nach Paal zu reduzieren versucht. Die Darstellung nach Hantzsch und Borghaus[1]), sowie der Reduktionsversuch wurden wegen der geringen Beständigkeit im Freien bei einer Temperatur von unter 0° ausgeführt. Es fand keine Wasserstoffaufnahme statt, sondern es trat völlige Zersetzung der Verbindung ein.

Reduktion von p-Bis-triazobenzol.

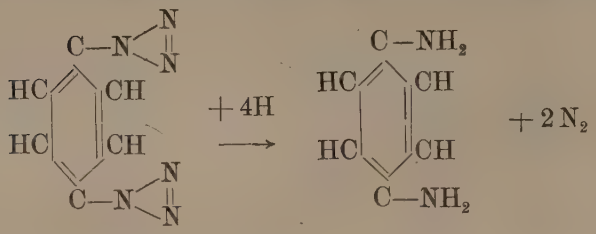
Das bei der Oxydation von p-Phenylendisemikarbazid etc. durch Natriumhypochlorit entstandene p-Bis-

[1]) B. 30, S. 93.

triazobenzol schien imstande, durch Reduktion das gesuchte p-Phenylendihydrazin zu liefern, wenn auch die Aussichten hierfür nicht allzu günstig waren, weil dann aus jedem Stickstoffring ein Stickstoffatom als Ammoniak herausreduziert werden mußte:



Bei Ausführung der Reduktion entstand jedoch:

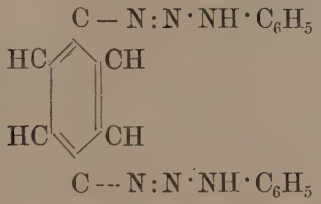


also p-Phenylendiamin.

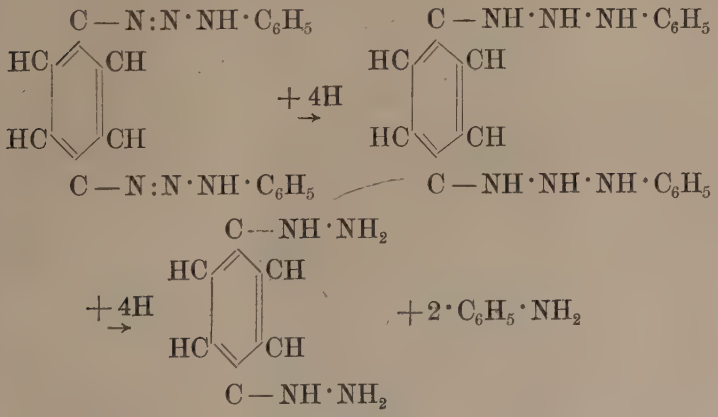
Dieses Resultat war in zweierlei Hinsicht merkwürdig. Erstens wurde aus jedem Stickstoffring ein Molekül Stickstoff unter Bildung von p-Phenylendiamin abgespalten; zweitens fand die Reduktion statt, ohne daß eine Wasserstoffabsorption bemerkt werden konnte, weil der abgespaltene Stickstoff das Volumen des aufgenommenen Wasserstoffs einnahm. Beim p-Bis-triazobenzol ging also die Reaktion gleich weiter zu p-Phenylendiamin.

Reduktion von p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol.

Nach Dimroth[1]) reagiert Diazobenzolimid mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Diazoaminobenzol, das seinerseits Phenylhydrazin und Anilin als Reduktionsprodukte liefert. Dementsprechend war zu erwarten, daß das p-Bis-triazobenzol mit Phenylmagnesiumbromid in analoger Weise reagieren würde. In der Tat entstand unter denselben Bedingungen eine bisher unbekannte Verbindung p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol, der nach ihrer Darstellung nur die Konstitution zukommen kann:

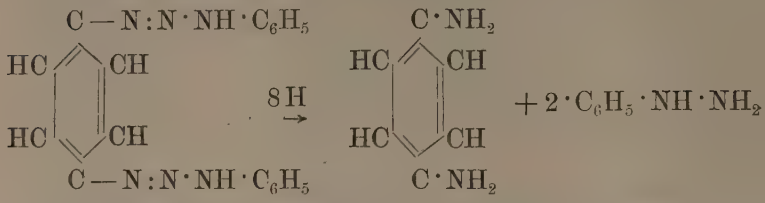


Verhielte sich nun diese Verbindung wie das Diazoaminobenzol, so müßte sie sich bei der Reduktion in p-Phenylendihydrazin und Anilin

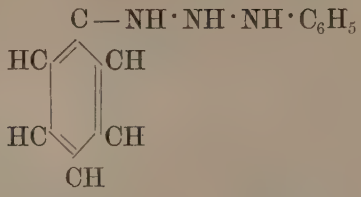


[1]) B. 36, S. 910.

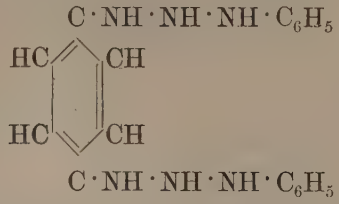
oder in das gesuchte p-Phenylendiamin und Phenylhydrazin spalten:



Bei der Reduktion fand jedoch so energische Einwirkung statt, daß das ganze Molekül zerstört wurde und harzige Produkte entstanden, aus denen kein Reaktionsprodukt faßbar war. Bei obiger Spaltung durch Reduktion waren Zwischenprodukte angenommen worden, die sich durch Anwendung milder Reduktionsmethoden möglicherweise fassen ließen. Beim Diazoaminobenzol müßte dann folgendes Produkt:



und beim p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol:

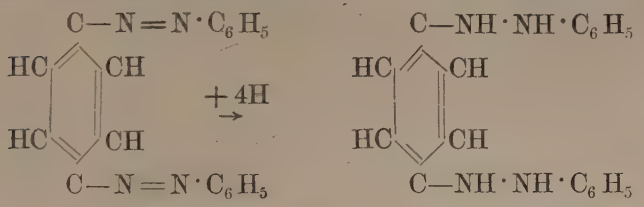


entstehen, also bisher noch unbekannte Verbindungen mit drei aneinander gebundenen NH-Gruppen. Aus diesem Grunde unterwarf ich sowohl Diazoaminobenzol als auch p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol der Paal'schen Reduktion. In beiden Fällen trat jedoch keine Reduktion ein.

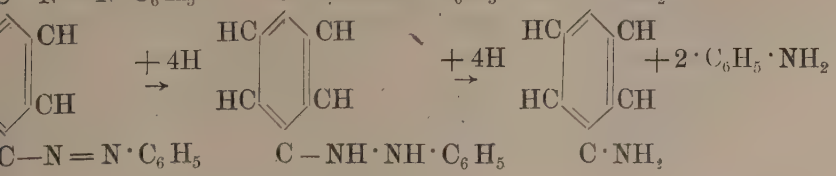
Auf den von mir angegebenen Wegen war das p-Phenylendihydrazin nicht darstellbar.

Derivate des p-Phenylendihydrazins.

Da mir die Darstellung des p-Phenylendihydrazins nicht gelungen war, so versuchte ich wenigstens Derivate dieses so wichtigen Grundkörpers zu erhalten, um diese eventl. mit Acetessigester zu kondensieren; denn um das Phenyl-dimethylpyrazolon = Antipyrin darzustellen, geht man neuerdings nicht von Phenylhydrazin aus, sondern kondensiert symm. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester, wodurch eine nachträgliche Methylierung oder Phenylierung erspart bleibt. Wie schon erwähnt, kondensiert sich das p-Phenylendisemikarbazid mit Acetessigester nicht. Mills[1]) hatte durch Kondensation von Nitroso-benzol und p-Aminoazobenzol das Benzol-dis-azobenzol erhalten. Durch Reduktion dieses Körpers mußte man zu einem Derivat des p-Phenylendihydrazins kommen nach der Gleichung:

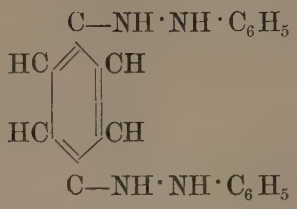


Bei der Reduktion nach Paal wurde jedoch das Molekül durch Anlagerung von vier Molekülen Wasserstoff sofort in Anilin und p-Phenylendiamin gespalten:



[1]) Chem. Soc. 67, S. 919.

Unter abgeänderten Bedingungen trat aber eine partielle Reduktion zu ω,ω'-Diphenyl-p-phenylendihydrazin ein, unter Anlagerung von zwei Molekülen Wasserstoff:



Daß das ω,ω'-Diphenyl-p-phenylendihydrazin ein Zwischenprodukt bei der Reduktion von Benzol-bis-azobenzol zu Anilin und p-Phenylendiamin ist, zeigte seine vollkommene Spaltung bei der Reduktion, die gleichfalls p-Phenylendiamin und Anilin lieferte. Auch ω,ω'-Diphenyl-p-phenylendihydrazin ließ sich weder mit Acetessigester kondensieren, noch acetylieren und benzoylieren.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des p-Benzochinons.

Bisher wurde das p-Benzochinon nach umständlichen und zeitraubenden Methoden dargestellt, die mit sehr geringen Ausbeuten arbeiteten. Nach dem schon bedeutend verbesserten Verfahren von Nietzki[1]) war die Ausbeute höchstens 40—50 %, wodurch auch der außerordentlich hohe Preis seine Erklärung findet[2])

[1]) B. 20, S. 2283.

[2]) Anmerkung: 1 kg Hydrochinon Mk. 6.60,
1 „ Chinon „ 120.—.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrochinon konnte ich in schnellerem und einfacherem Prozeß dieselben Ausbeuten erreichen.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden waren stets saure Oxydationsmittel zur Anwendung gelangt. Alkalische Mittel waren nicht anwendbar, da p-Benzochinon durch Alkalien vollständig zerstört wird. Es blieben also nur neutrale Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd, Silberoxyd usw., über.

Mit Hülfe von gelbem Quecksilberoxyd fand ich eine Darstellungsweise, nach der ich in kürzester Zeit beinahe die theoretische Ausbeute erreichte und außerdem das Oxydationsmittel leicht wiedergewinnen konnte. Dieselbe war folgende:

20 g (110 = 1 Mol.) Hydrochinon werden mit 40 g (216 = 1 Mol.) gelbem Quecksilberoxyd in einem geräumigen Kolben innig gemischt und ein kräftiger Wasserdampfstrahl durchgeschickt. Sofort geht das p-Benzochinon in hübschen gelben Nadeln über, während sich im Kolben das Quecksilber als graues Pulver abscheidet. Es ist zweckmäßig, die Vorlage mit fließendem Wasser zu kühlen, weil man dann, um ein Verstopfen des Kühlers zu verhindern, den Wasserdampfstrom stärker durchschicken kann, ohne daß die lästigen Chinondämpfe auftreten. Nach etwa einer halben Stunde geht kein Chinon mehr über. Das Chinon wird abfiltriert und über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet. Ausbeute: 15 g. Die Mutterlauge wurde noch auf Chinongehalt titriert. Es zeigte sich, daß noch 3 g Chinon darin enthalten waren. Aus 20 g Hydrochinon hatte ich also 18 g Chinon erhalten, was einer Ausbeute von 90 % entspricht. Anstatt gelben Quecksilberoxyds kann man auch Silberoxyd und frisch gefälltes Kupferhydroxyd zur Oxydation benutzen. Die Ausbeuten sind jedoch nicht so gut.

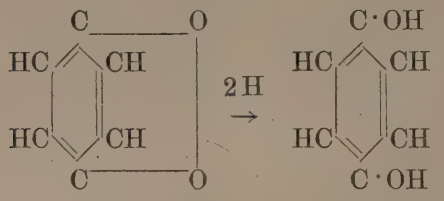
Dementsprechend vollzieht sich nun die Darstellung

des Chinons vom Anilin ausgehend am zweckmäßigsten, wie folgt:

Man oxydiert auf die bisher übliche Weise Anilin mit Chromsäure, isoliert aber das gebildete Chinon nicht, welche Reindarstellung an dieser Stelle mit den größten Verlusten verbunden ist, sondern reduziert wie gewöhnlich mit schwefliger Säure alles Chinon zu Hydrochinon. Hydrochinon seinerseits wird nun, wie oben, mit gelbem Quecksilberoxyd quantitativ in Chinon übergeführt.

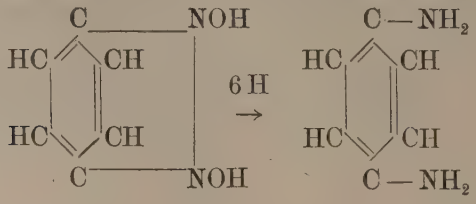
II. Versuche zum Nachweis der Ketonnatur des Chinons.

Reduktion von p-Benzochinon zu Hydrochinon.



0,54 g Chinon wurden in Alkohol gelöst und in der üblichen Weise der Paal'schen Reduktion unterworfen. Mit großer Schnelligkeit wurde Wasserstoff absorbiert, sodaß die für 1 Molekül berechnete Wasserstoffmenge in 5 Minuten aufgenommen war (112 ccm). Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein Rückstand, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein war und als Hydrochinon identifiziert werden konnte.

Reduktion des Chinondioxims zu p-Phenylendiamin.



Die Darstellung des Chinondioxims nach Nietzki und Kehrmann[1]) wurde dahin abgeändert, daß, nach dem Waschen des abfiltrierten Rohproduktes mit verd. Ammoniak, dasselbe über Schwefelsäure getrocknet und dann aus Aceton umkristallisiert wurde.

0.5125 g feingepulvertes Chinondioxim wurden in Alkohol suspendiert und unter Vermeidung von Luftzufuhr zu der mit Wasserstoff gesättigten kolloidalen Palladiumlösung in die Schüttelente gegeben. Beim Beginn des Schüttelns trat sofort eine starke Wasserstoffabsorption ein. Nach Aufnahme von 275 ccm kam die Reduktion zum Stillstand. Dieses Volumen entspricht einer Wasserstoffaufnahme von 3 Molekülen, da die berechnete Menge von 3 Mol. 268 ccm beträgt. Das Chinondioxim war vollkommen verschwunden. Eine Probe der Lösung, mit ein paar Tropfen verd. Salzsäure angesäuert und mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff versetzt, gab das für p-Phenylendiamin charakteristische Lauth'sche Violett. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestiliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Im Destillat war Ammoniak nicht nachweisbar. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Calciumchlorid wurde der Äther abdestilliert. Um nun die freie Base, die vermutlich p-Phenylendiamin war, zu reinigen und weiter zu identifizieren, wurde sie in dem nachstehend beschriebenen Apparat sublimiert. Das Sublimationsprodukt waren weiße glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt des p-Phenylendiamins (140 °). Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit käuflichem p-Phenylendiamin war scharf der gleiche. Eine Stickstoffverbrennung stimmte sehr gut für das p-Phenylendiamin.

---

[1]) B. 21, S. 419.

Analyse:

0,1046 g Substanz gaben 23,5 ccm N bei 17 ° und 748 mm Druc

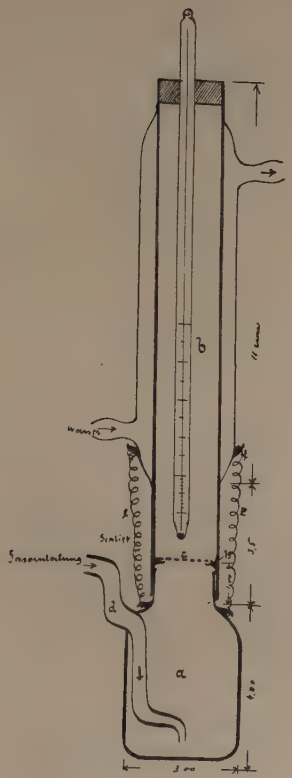
Berechnet für	gefunden
$C_6H_8N_2$ 25,92 %	26,03 %

Durch Reduktion des p-Chinondioxims hatte sich also unter Anlagerung von 3 Molekülen Wasserstoff ohne Bildung von Nebenprodukten p-Phenylendiamin gebildet.

Beschreibung des Sublimationsapparates.

Bei den in dieser Arbeit angestellten Versuchen wurde manchmal mit so geringen Mengen (bis 0,3 g) gearbeitet, daß eine Reinigung durch Kristallisation, wegen des Substanzverlustes nicht gut angängig war. Ich mußte daher sehr oft die noch viel zu wenig gebrauchte Reinigung durch Sublimation anwenden. Von den bisher bekannten Sublimationsapparaten war keiner für meine Zwecke geeignet, weil sie teils nicht mit geringen Mengen arbeiten konnten, teils eine Oxydation meiner leicht oxydierbaren Substanzen nicht ausschlossen. Es gelang mir nun, einen Apparat zusammenzustellen, der mir bei meinen Sublimationen äußerst wertvolle Dienste leistete. Das Prinzip besteht darin, daß die erhitzte Substanz durch einen indifferenten Gasstrom (H, CO_2 usw.) möglichst schnell dem Bereich der hohen Temperatur entzogen wird. Durch eine Siebplatte oder ein Drahtnetz wird dafür gesorgt, daß die Substanz nicht in den Heizraum zurückfallen kann. Eine zweckmäßig angewandte Kühlung veranlaßt die Substanz, sich an bestimmten Stellen des Apparates niederzusetzen. Ein Vorteil des Apparates ist noch der, daß er sich bequem in zwei Teile zerlegen läßt, wodurch sich ein leichtes Herausnehmen der Sublimationsprodukte und eine bequeme Reinigung des Apparates ermöglicht.

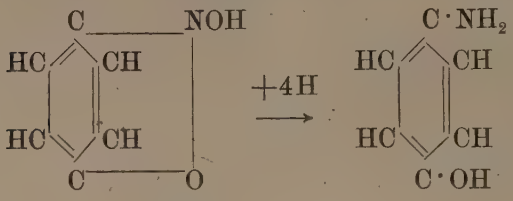
In der Zeichnung stellt *a* ein aus Jenenser Glas angefertigtes Kölbchen von 3 cm Durchmesser und



4 cm Höhe vor, welches durch einen kurzen Schliff (Kühler weiter als Kölbchen!) mit dem Kühler *b* in Verbindung steht. Im Innern des Kühlers möglichst dicht über dem Schliff, ruht auf einer Verengung eine Porzellansiebplatte *c* oder ein Kupferdrahtnetz. Will man die Temperatur bei der Sublimation messen, so nimmt man ein Drahtnetz mit einer Öffnung in der Mitte vom Durchmesser des Thermometers. Durch *d* wird das Gas zugeleitet, welches die Substanz durch die Siebplatte in den Kühler trägt. Hier setzt sich die Substanz an. *e* sind Spiralen, welche Kühler

und Kölbchen zusammenhalten und an dem Glashaken *f* befestigt sind. Der Apparat kann in beliebiger Größe angefertigt werden. Für schwerer sublimierbare Substanzen ist es notwendig, daß die Siebplatte möglichst nahe der Substanz liegt.

Reduktion
des Chinonmonoxims zu p-Aminophenol.

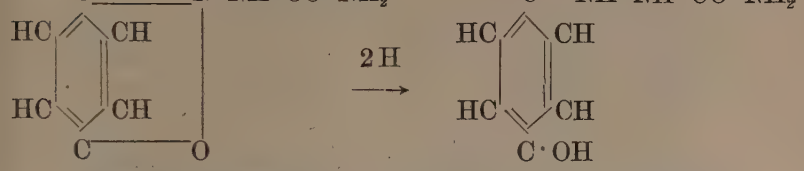


0,3032 g des nach Bridge[1]) dargestellten Chinonmonoxims wurden in alkoholischer Lösung der Paalschen Reduktion unterworfen. Nach Aufnahme von 116 ccm Wasserstoff — innerhalb 10 Minuten — kam die Reduktion zum Stillstand. Es waren also 2 Moleküle Wasserstoff angelagert, für die sich 110 ccm berechnen. Eine qualitative Prüfung mit Chlorkalk und Salzsäure ergab die charakteristische violette Färbung des salzsauren p-Aminophenols, die bald in Grün überging. Um das vermutlich entstandene p-Aminophenol als Reduktionsprodukt zu isolieren und zu identifizieren, wurde mit Essigsäure angesäuert und vom ausgeflockten Palladium abfiltriert. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der hinterbliebene Rückstand auf Ton abgepreßt. Das pulvertrockene essigsaure Salz wurde im Mörser mit calcinierter Soda innig gemischt und in dem oben beschriebenen Apparat sublimiert. Das schöne weiße Sublimationsprodukt hatte den scharfen Schmelzpnnkt des p-Aminophenols, 184 °. Eine Mischprobe mit Aminophenol ergab keine Schmelz-

[1]) A. 277, S. 85.

punktsdifferenz. Die Substanz ließ sich zu Chinon oxydieren.

Reduktion des Chinonmonosemikarbazons zu p-Oxyphenylsemikarbazid.



Die Darstellung des Chinonmonosemikarbazons geschah nach der von Borsche[1]) angegebenen Weise.

0,6664 g Chinonmonosemikarbazon wurden in einem Gemisch von Aceton und Alkohol gelöst und nach Paal reduziert. Innerhalb einer Stunde war das einem Mol. entsprechende Wasserstoffvolumen, 90 ccm, absorbiert. Die Reduktion machte an dieser Stelle halt. Das Lösungsmittel wurde bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbade verjagt. Beim einmaligen Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich vollkommen reine, schöne weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 195 bis 197 °. Der Körper sublimiert nicht. Durch die Reduktion wurde zum ersten Male das bisher noch unbekannte p-Oxyphenylsemikarbazid dargestellt. Die Analysen ergaben folgende Werte:

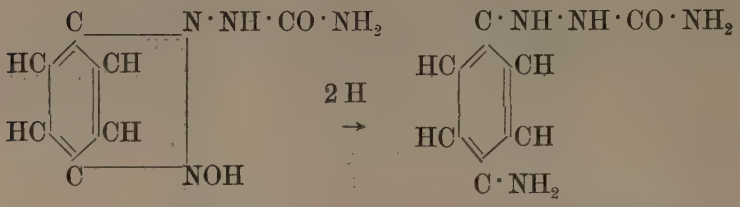
I. 0,1504 g Substanz gaben 0,2784 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.
II. 0,1492 g „ „ 0,2764 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

I. 0,1058 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 13° u. 738 mm Druck.
II. 0,100 g „ „ 22,2 ccm N bei 16° u. 732 mm Druck.

Berechnet für $C_7H_9N_3O_2$	gefunden I.	II.
C 50,30 %	50,48 %	50,52 %
H 5,39 %	5,59 %	5,62 %
N 25,15 %	25,25 %	25,26 %

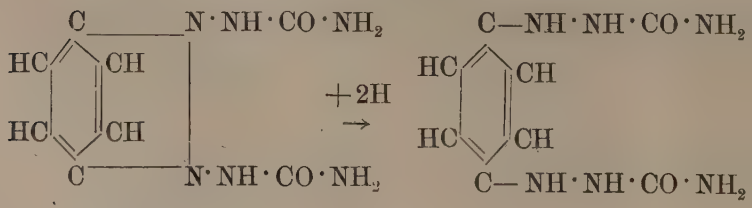
[1]) A. 334, S. 175.

Reduktion des Chinonoximsemikarbazons zu p-Aminophenylsemikarbazid.



Das Chinonoximsemikarbazon wurde nach der Vorschrift von Thiele und Barlow[1]) dargestellt. Die Reduktion wurde nach Paal ausgeführt. In äthylalkoholischer Suspension nahmen 0,352 g Chinonoximsemikarbazon 90 ccm Wasserstoff auf. (Berechnet für 2 Moleküle 87,1 ccm). Das nach dieser Wasserstoffaufnahme wahrscheinlich entstandene p-Aminophenylsemikarbazid wurde durch Zugabe von etwas verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Nach dieser Reinigung war sein Schmelzpunkt 195—196°, stimmte also mit dem des salzsauren p-Aminophenylsemikarbazids überein. Bei einer Mischprobe änderte er sich nicht. Aus dem p-Chinonoximsemikarbazon war durch Anlagerung von zwei Molekülen Wasserstoff p-Aminophenylsemikarbazid entstanden.

Reduktion von p-Chinondisemikarbazon zu p-Phenylendisemikarbazid.



[1]) 302, S. 331.

Das nach Thiele und Barlow[1]) dargestellte p-Chinondisemikarbazon wurde zunächst unter denselben Bedingungen wie beim Chinondioxim der Reduktion nach Paal unterworfen. Die Reduktion ging so jedoch äußerst langsam von statten. Dieses hatte seinen Grund in der vollkommenen Unlöslichkeit des Semikarbazons in Alkohol und Wasser. Um nun das Semikarbazon etwas reaktionsfähiger zu machen, setzte ich 5 ccm $^1/_1$ n. Kalilauge als Lösungsmittel zu. Die Reduktion wurde hierdurch derart beschleunigt, daß 0,8884 g innerhalb einer Stunde 97,4 ccm Wasserstoff aufnahmen. Die Reduktion kam nach dieser Anlagerung zum Stillstand. Da für 1 Molekül 89 ccm berechnet waren, hatte das Semikarbazon also 1 Mol. angelagert. Schon während der Reduktion fiel ein weißer kristallinischer, seideglänzender Körper als unlöslich in dem Lösungsmittel aus. Das dunkelbraune Semikarbazon war vollkommen verschwunden, woran man erkennen konnte, daß die Reduktion beendet war. Beim Öffnen der Ente färbte sich das Produkt sofort gelblich, ein Zeichen, daß es in alkalischer Lösung an der Luft leicht oxydierbar ist. Um dies zu vermeiden, wurde bei einem zweiten in der gleichen Weise ausgeführten Versuch die hinzugegebene Kalilauge durch die entsprechende Menge Salzsäure neutralisiert. Die Gelbfärbung an der Luft blieb dann aus. Nach der Neutralisation wurde scharf abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Reduktion mit Palladiumchlorür und Gummiarabicum.

Bei einer Wiederholung der Reduktion mit 1-prozentiger Palladiumchlorürlösung und 1-prozentiger Gummiarabicumlösung ging die Reduktion bedeutend

[1]) A- 302, S, 329,

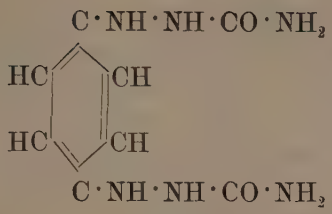
schneller von statten. Für 5 g Chinondisemikarbazon wurden 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 5 ccm Gummiarabicumlösung zugesetzt. Da die Gummiarabicumlösung sich schlecht filtrieren ließ, wurde die Substanz nach der Reduktion und Neutralisation in einen hohen Meßzylinder gebracht und mit viel Wasser aufgeschlemmt. Nach dem Absitzen wurde das Wasser abgehebert, und nun ließ sich das Produkt gut auf eine Nutsche bringen. Nach 5—6maligem Waschen mit Wasser wurde noch je zweimal mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Das Reduktionsprodukt war aus keinem Lösungsmittel umkristallisierbar. Es wurde deshalb nach gutem Waschen und Trocknen der Analyse unterworfen. Um den durchschnittlichen Palladiumgehalt festzulegen, wurde mehrmals eine gewogene Menge im Sauerstoffstrom verbrannt und das zurückgebliebene Palladium gewogen: 0,1 g enthielten durchschnittlich 0,0007 g Palladium.

Analysen:

I. 0,162 g Substanz gaben 0,2547 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
II. 0,1361 g „ „ 0,2144 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
I. 0,1059 g Substanz gaben 35 ccm N bei 22° u. 745 mm Druck
II. 0,1008 g „ „ 33 ccm N bei 21° u. 751 mm Druck

Berechnet für $C_8H_{12}O_2N_6$	gefunden I.	II.
C 42,86 %	42,88 %	42,96 %
H 5,36 %	5,29 %	5,64 %
N 37,50 %	37,49 %	37,56 %

Durch Anlagerung von 1 Mol. Wasserstoff an p-Chinondisemikarbazon war ein Körper von der Formel $C_8H_{12}N_2O_6$ entstanden, dem nach seiner Entstehung nur folgende Struktur zukommen kann, und dem ich zweckmäßig den Namen p-Phenylendisemikarbazid geben möchte:



Das p-Phenylendisemikarbazid ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, in dem es ein klein wenig löslich ist. Es schmilzt bei 245°. Es reduziert Fehling'sche Lösung und oxydiert sich an der Luft und beim Kochen mit Alkali, bildet aber kein Kaliumsalz. Es läßt sich weder acetylieren noch mit Acetessigester kondensieren.

Versuche zur wechselseitigen Verdrängung der Atomgruppen.

a) Verdrängung der Oxim- durch die Phenylhydrazongruppe.

4 g Phenylhydrazin (5 Mol.) wurden auf 1 g Chinondioxim (1 Mol.) unter Zufügung von 10 ccm Eisessig zur Einwirkung gebracht. Beim Zusammenbringen der 3 Substanzen trat heftiges Schäumen und Erwärmung auf. Nach Aufhören des Schäumens wurden der Eisessig und das Phenylhydrazin im Vakuum abdestilliert. Allmählich setzte sich im Halse des Kolbens eine Kristallmasse fest und beim Abkühlen auch im Kolben selbst. Die im Kolbenhalse festsitzenden Kristalle wurden vorsichtig herausgekratzt und nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol als p-Phenylendiamin durch den Schmelzpunkt 140° und Lauth'sches Violett identifiziert. Der Kristallbrei im Kolben selbst ließ sich zum größten Teil mit Benzol herauslösen und daraus umkristallisieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle war er rein weiß mit dem

scharfen Schmelzpunkt 129°. Das Produkt zeigte Essigsäurereaktion und gab kein Laut'sches Violett. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem des Acetylphenylhydrazins überein. Das Phenylhydrazin hatte Chinondioxim zu p-Phenylendiamin reduziert, während das überschüssige Phenylhydrazin mit dem Eisessig Acetylphenylhydrazin gebildet hatte.

b) Verdrängung der Semikarbazon- durch die Phenylhydrazongruppe.

1) in Eisessig. Ein Gemisch von 5 g Chinondisemikarbazon, 12 g Phenylhydrazin und 50 ccm Eisessig wurden 2—3 Stunden am Rückflußkühler zur Siedetemperatur des Eisessigs erhitzt. Das dunkelrote Semikarbazon färbte sich allmählich hell- bis orangegelb. Nach dem Erkalten wurde es abgesaugt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen und getrocknet. Es zeigte den Schmelzpunkt 261°. Die Mutterlauge wurde unter Hinzufügen von Alkohol verdampft. Es setzten sich strahlenförmige Kristalle ab, die auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt des Acetylphenylhydrazins, 129°, besaßen.

0,5 g des bei 261° schmelzenden Produktes wurden reduziert. Nach Aufnahme von 57 ccm Wasserstoff waren sie zu p-Phenylendisemikarbazid reduziert, das, wie oben beschrieben, isoliert und identifiert werden konnte. Auch hier hatte keine Verdrängung stattgefunden; denn das Semikarbazon fand sich unverändert wieder vor.

2) in Alkohol. Um das Entstehen von Acetylphenylhydrazin zu vermeiden, wurde der vorhergehende Versuch mit 1 g Chinondisemikarbazon, 2,5 g Phenylhydrazin und 10 ccm Alkohol wiederholt, und das Gemisch auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Das Semikarbazon färbte sich heller, jedoch nicht so hell, wie beim vorigen Versuch. Eine herausgenommene Probe zeigte durch den Schmelzpunkt,

daß sie noch unverändert war. Alsdann wurden nochmals 2,4 g Phenylhydrazin und 10 ccm Alkohol hinzugefügt und 6—7 Stunden weiter erhitzt. Jetzt wurde abfiltriert, der Rückstand mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Schmelzpunkt 259—260°. Ein Reduktionsversuch zeigte auch hier, daß das Chinondisemikarbazon noch unverändert vorlag.

Die Beckmann'sche Umlagerung.

a) mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig nach Wallach.[1])

6,5 g Chinondioxim wurden mit 15 ccm Eisessig versetzt und erwärmt, wobei alles in Lösung ging. Beim Abkühlen fiel es jedoch wieder aus. Zu dem erkalteten Brei wurden tropfenweise ca. 6 ccm konz. Schwefelsäure unter Umschütteln zugefügt. Die Lösung färbte sich zunächst gelb, dann braungelb, wurde immer dunkler und verwandelte sich schließlich in einen tiefschwarzen Brei. Zur weiteren Verarbeitung wurde noch mit Eisessig und Schwefelsäure verdünnt und die Lösung in 2 Teile, a und b, geteilt, die verschieden weiterbehandelt wurden.

Die Lösung a wurde noch eine zeitlang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann durch Hineinwerfen von Eisstücken zu gleicher Zeit gekühlt und verdünnt. Beim Filtrieren sammelte sich ein dicker schwarzer Niederschlag auf dem Filter an, der auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb nur eine verharzte Masse zurück.

b wurde nicht erhitzt, sondern sofort auf die gleiche Weise mit Wasser verdünnt und abgekühlt, filtriert und auf Ton gepreßt. Der Aetherauszug hinterließ nach dem Trocknen nur ein verharztes

[1]) A. 309, S. 3.

Produkt wie bei a. (Schwefelsäure mit Dioxim bewirkt die Verharzung nicht).

b) mit Thionylchlorid.

1 g Chinondioxim wurde in viel wasserfreiem Aether suspendiert. Die Lösung wurde geteilt und nach 2 Richtungen hin weiter verarbeitet: Die Lösung a wurde mit ca. 20 Tropfen Thionylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Sie färbte sich grün, wurde nach und nach braun und beim Stehen über Nacht schieden sich verharzte Produkte aus. Zur Lösung b wurden 10 Tropfen Thionylchlorid zugesetzt und 24 Stunden sich selber überlassen. Es schieden sich einige Kristalle aus, die aber bald verharzten.

c) mit Phosphorpentachlorid in Aether.

1 g fein zerriebenes Chinondioxim wurde in wasserfreiem Aether suspendiert und mit gut pulverisiertem Phosphorpentachlorid unter Kühlung portionsweise versetzt. Außer Gelbfärbung des Aethers trat keine besondere Reaktion auf. Nach fünfstündigem Stehen und häufigem Umschütteln wurde in Eiswasser gegossen und Wasser- und Aetherschicht im Scheidetrichter voneinander getrennt. Der Aether wurde über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und dann abdestilliert; es blieb nur eine gelbliche Schmiere zurück, die mit Alkohol aufgenommen wurde und nach Verdampfen desselben wieder Schmieren hinterließ. In der Wasserschicht fand sich das Chinondioxim unverändert wieder vor, wie dies durch quantitative Reduktion nach Paal zu p-Phenylendiamin festgestellt werden konnte.

d) mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid.

20 g feinpulverisiertes Phosphorpentachlorid wurden mit 80 g Phosphoroxychlorid übergossen. Es

löste sich zum größten Teil auf. Alsdann wurden unter Umschütteln und Eiskühlung im Laufe einer Stunde 6,7 g Chinondioxim zugegeben. Die Lösung färbte sich allmählich gelb bis gelbbraun. Nach einer halben Stunde war alles Dioxim in Lösung gegangen. Nach weiterem halbstündigen Stehen fiel ein dicker Niederschlag aus, und die Salzsäureentwicklung, die schon von Anfang an eingesetzt hatte, wurde lebhafter. Das Phosphoroxychlorid und das Phosphorpentachlorid wurden im Vakuum abdestilliert, wobei zuerst die Salzsäuredämpfe entwichen. Um die Substanz nicht zu zersetzen, wurde nur mit Wasserdampf erhitzt. Alsdann wurden die etwa noch vorhandenen Phosphorverbindungen durch Zugabe von Eiswasser zerstört. Es blieb ein dicker, rosa-weiser Rückstand, der abgesaugt und mit Eiswasser mehrere Male nachgewaschen wurde. Sobald aber die Substanz Zimmertemperatur annahm, quoll sie schwammartig auf und färbte sich dabei tiefschwarz. Es schien Verkohlung oder Verharzung eingetreten zu sein. Es wurde versucht, diese schwammartige Masse zu verseifen. Sie wurde deshalb 2 Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann abfiltriert und noch $^1/_2$ Stunde mit Tierkohle erhitzt. Nach dem Filtrieren und Verdampfen der Salzsäure blieb ein dunkler Rückstand übrig, der beim Uebergießen mit Aether zu kristallisieren begann, aber wegen seiner geringen Menge nicht verarbeitet werden konnte.

Oxydationsfähigkeit des Chinon-dibromids und -tetrabromids.

Wurden zu einer alkoholischen Lösung von Chinondibromid 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und etwas Ferrosulfat-Lösung zugesetzt und dann gelinde erwärmt, so gab das Gemisch mit Kaliumrhodanid eine dunkle Rotfärbung, ein Zeichen, daß das Ferrosulfat

durch das Chinondibromid zu Ferrisulfat oxydiert worden war. Dieselbe Reaktion zeigt auch das Chinontetrabromid.

Versuche zum Nachweis der Bromstellung im Chinondibromid.

Reduktion des Chinondibromids nach Paal.

Das angewandte Chinondibromid wurde nach Nef[1]) hergestellt.

0,2904 g frisch dargestelltes Chinondibromid nahmen in 45 Minuten 50,4 ccm Wasserstoff auf (berechnet für 2 Moleküle 48,4 ccm). Die Reduktion ging noch langsam weiter und hörte dann ganz auf. Das Palladium war ganz ausgeflockt, ein Zeichen, daß die Lösung sauer geworden war. Eine qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure. Um den Säuregehalt quantitativ festzulegen, wurde die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm wurden mit 1/100 n. KOH. titriert, sie verbrauchten 17,5 1/100 n., dem ein Gehalt von 0,0141 g HBr entspricht. In den 100 ccm waren demnach 0,141 g HBr enthalten, während die angewandten 0,2904 g Chinondibromid bei vollständiger Herausreduktion des Broms 0,1799 g HBr hätten liefern müssen. Um die Reduktionsprodukte zu fassen, wurde der Alkohol verjagt. Aus dem Rückstand konnte Hydrochinon durch Sublimation von Monobromhydrochinon getrennt werden. Durch ihre Schmelzpunkte wurden sie identifiziert. Als der Versuch mit größeren Mengen Dibromid wiederholt wurde, trat überhaupt keine Reaktion ein, da die sich abspaltende Bromwasserstoffsäure das Palladium vergiftete und wirkungslos machte.

---

[1]) J. f. p. Ch. (N. F.) 42, S. 182/183.

Behandlung von Chinondibromid mit Silberacetat.

3 g frisch dargestelltes Chinondibromid wurden in 30 ccm Eisessig in der Kälte gelöst und mit 3,8 g fein pulverisiertem Silberacetat versetzt (Mengenverhältnisse: auf 1 Mol. Bromid 2 Mol. Silberacetat). Dieses Gemisch wurde 4 Tage sich selbst überlassen, wobei sich allmählich Silberbromid abschied. Die Eisessiglösung wurde vom entstandenen Silberbromid und überschüssigem Silberacetat direkt in einen Fraktionierkolben gesaugt und der Rückstand einmal mit Eisessig ausgewaschen. Als der Eisessig im Vakuum abdestilliert war, hinterblieb ein gelber Rückstand, der aus Ligroin in gelben Kristallen kristallisierte. Die Kristalle sublimieren beim Erhitzen auf dem Wasserbade und besitzen den scharfen Schmelzpunkt des Monobromchinons 55°. Sie vermögen Ferro- zu Ferrisulfat zu oxydieren. Mit Bromwasserstoffsäure versetzt, bildeten sie 2,5 Dibromhydrochinon, das aus Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 186° hatte. Aus dem Chinondibromid war unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure Monobromchinon entstanden. Zur quantitativen Bestimmung der abgespaltenen Bromwasserstoffsäure wurde der Silberbromidrückstand folgendermaßen weiter behandelt: Zur Zerstörung des überschüssigen Silberacetats wurde er mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Das zurückbleibende Silberbromid wurde vorsichtig auf ein quantitatives Filter gebracht, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und in der üblichen Weise quantitativ bestimmt. Ich fand 2,074 g Silberbromid, dem 0,8826 g Brom entsprechen. Da in den 3 g Chinondibromid, die angewandt wurden, 1,77 g Brom enthalten waren, so hatte ich genau die Hälfte gefunden; 1 Atom Brom war also als Bromwasserstoffsäure herausgespalten worden.

III. Versuche zum Nachweis der Superoxydatur des Chinons.

Verhalten der Superoxyde gegen Ketonreagentien.

Wasserstoffsuperoxyd gegen Semikarbazidchlorhydrat.

$$H_2O_2 + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$$

Semikarbazidchlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert und eingedampft. Alsdann wurde es wieder mit 2,5%igem Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen, und die Lösung sich selbst überlassen. Nach 14tägigem Stehen ergab eine Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd, daß dies nicht mehr vorhanden war. Zur Lösung wurde erneut H_2O_2 zugesetzt und dann auf dem Wasserbade eingeengt. Um festzustellen, ob noch Semikarbazid anwesend war, wurde die Lösung auf Acetonsemikarbazon weiter verarbeitet. Dieses schied sich alsbald in schönen Kristallen ab, die durch ihren Schmelzpunkt identifiziert werden konnten. Das Wasserstoffsuperoxyd hatte also nicht auf das Semikarbazidchlorhydrat eingewirkt.

Wasserstoffsuperoxyd gegen freies Semikarbazid.

$$2 \cdot H_2O_2 + 2 \cdot H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow$$
$$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + N_2 + 4 \cdot H_2O$$

4 g Semikarbazidchlorhydrat wurden in 22 ccm 3%igen Wasserstoffsuperoxyd aufgelöst und das Semikarbazid mit der erforderlichen Menge Natronlauge freigemacht. Starke Gasentwicklung trat auf, die andauernd lebhafter wurde. Nach gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade war noch immer H_2O_2 vorhanden. Als nach längerem Stehen allmählich ein Niederschlag ausfiel, wurde die Lösung unter Zusatz H_2O_2 auf dem Wasserbade eingeengt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und auf Ton gestrichen.

Die Mutterlauge wurde vollends eingedampft und als anorganische Substanz identifiziert. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser besaßen die Kristalle den Schmelzpunkt 255° unter Zersetzung. Dieser stimmte mit dem des Hydrazodikarbonamid überein. Auch in ihrem weiteren Verhalten erwiesen sich die Kristalle als solches.

Diäthylperoxyd und salzsaures Hydroxylamin

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O \\ | \\ C_2H_5\cdot O \end{matrix} + NH_2\cdot OH\cdot HCl$$

1,8 g Diäthylperoxyd wurden mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in konz. wässeriger Lösung versetzt und geschüttelt. Die Temperatur stieg und hielt sich längere Zeit auf 28°. Alsdann wurden 1,5 g konz. Salzsäure zugefügt. Dadurch fiel das Hydroxylaminchlorhydrat aus. Dies wurde wieder in möglichst wenig Wasser aufgelöst und die ganze Lösung mehrere Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit änderte sich nicht.

Diaethylperoxyd und freies Hydroxylamin

$$C_2H_5\cdot O\cdot O\cdot C_2H_5 + NH_2\cdot OH$$

In der beim vorigen Versuch geschüttelten Flüssigkeit befanden sich 2 Schichten, die obere war Diäthylperoxyd, die untere Hydroxylaminchlorhydrat. Zur Weiterverarbeitung wurde soviel von Aethylalkohol befreiter Methylalkohol zugesetzt, bis sich die obere Schicht zur Hälfte gelöst hatte. Um die beim Anfang des Versuchs zugesetzte freie Salzsäure zu neutralisieren, wurde mit einer 50%igen Kalilauge titriert. Als Indikator wurde Tropaeolin verwandt. Die Neutralisation geschah unter Kühlung, um das Diaethylperoxyd nicht zu zerstören. Durch Zusatz von 43,1 ccm $^1/_1$ n. Kalilauge wurde das Hydroxylamin aus dem

Salz frei gemacht. Bei einer Temperaturerhöhung von 10° trat eine langsame Gasentwicklung ein, die bei jeder Temperaturzunahme lebhafter wurde und bei etwa 24° ihren Höhepunkt erreichte. Das entwickelte Gas erwies sich als Stickstoff. Nach 3—4 Stunden war die Gasentwicklung zu Ende und die ungelöste Hälfte des Diäthylperoxyds war in Lösung gegangen. In der Flüssigkeit selbst ließ sich mit Jod und Kalilauge Aethylalkohol nachweisen. Bei der Prüfung mit Kupfersulfat und Kalilauge auf Hydroxylamin war dasselbe noch vorhanden. Dieses wurde mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört und dann die Flüssigkeit solange sich selbst überlassen, bis kein H_2O_2 mehr durch Jodkalium-Stärkepapier nachgewiesen werden konnte. Um zu konstatieren, ob bei der Reaktion Aether entstanden war, wurde destilliert. Zuerst ging bei 70—75° Methylalkohol über und dann Aethylalkohol. Es zeigte sich keine Spur von Aether. Neben Stickstoff war also nur Aethylalkohol entstanden.

Diäthylperoxyd gegen Hydrazin.

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O \\ | \\ C_2H_5\cdot O \end{matrix} + H_2N.NH_2$$

Ein Gemisch von 2,4 g Diäthylperoxyd und 3 g Hydrazinhydrat wurde auf dem Wasserbade längere Zeit auf 40° erhitzt. Eine winzige Gasentwicklung machte sich bemerkbar, während sich das Gemisch kaum änderte. Eine Prüfung auf Alkohol fiel negativ aus. Beim höheren Erhitzen destillierte sämtliches Diäthylperoxyd über. Der Rückstand wurde mit Fehling'scher Lösung auf Hydrazin geprüft, das sich noch nachweisen ließ. Eine Reaktion hatte nicht stattgefunden.

Diäthylperoxyd gegen Phenylhydrazin.

$$C_2H_5\cdot O\cdot O\cdot C_2H_5 + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$$

5 g Diäthylperoxyd wurden mit 12 g Phenyl-

hydrazin wie vorhin erwärmt und dann 14 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit konnte durch Destillation sämtliches Diäthylperoxyd wiedergewonnen werden, und ebenso wurde Phenylhydrazin als Benzalphenylhydrazin nachgewiesen.

Diäthylperoxyd gegen freies Semikarbazid.

$$C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$$

Eine konz. wässerige Lösung von 4,5 g Semikarbazidchlorhydrat wurde mit 1,8 g Diäthylperoxyd versetzt, das Semikarbazid durch Natronlauge freigemacht und das Gemisch wie oben behandelt. Diäthylperoxyd konnte wieder abdestilliert werden. Das Semikarbazid wurde als Acetonsemikarbazon nachgewiesen.

Benzoylsuperoxyd gegen Hydroxylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \\ | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot O \end{matrix} + \begin{matrix} H_2 \cdot N \cdot OH \\ H_2 \cdot N \cdot OH \end{matrix} \rightarrow C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown NOH \end{matrix} + N_2 + 2H_2O$$

0,45 g Benzoylsuperoxyd wurden mit 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in konz. wässeriger Lösung versetzt und das Hydroxylamin durch 7,15 ccm $^1/_1$ n. Kalilauge frei gemacht. In der Kälte trat keine Reaktion ein, da Benzoylsuperoxyd in Wasser unlöslich ist. Wurde dagegen eine Zeitlang auf dem Wasserbade erhitzt, so stellte sich eine Gasentwicklung ein und Geruch nach Benzoësäure machte sich bemerkbar. Mehrere Tage lang entwickelte sich andauernd in der Kälte Gas, und am Boden des Gefäßes sammelte sich ein Niederschlag an. Nach 14tägigem Stehen war die Gasentwicklung in der Kälte beendigt, beim Erhitzen auf dem Wasserbade begann sie jedoch von neuem. — Um sicher zu sein, daß die Gasentwicklung nicht von der Zersetzung des Hydroxylaminchlorhydrats durch Kalilauge herrührte, wurde in dieser Hinsicht ein

Kontrollversuch ohne Benzoylsuperoxyd angesetzt. Es trat keine Gasentwicklung auf. — Nach Beendigung der Gasentwicklung in der Wärme wurde vom abgesetzten Niederschlag abfiltriert. Mit dem Filtrat wurde die Reaktion auf Benzhydroxamsäure mit Eisenchlorid ausgeführt. Sie war in Spuren vorhanden. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Die Kristalle besaßen den Schmelzpunkt 120—121° und zeigten sämtliche Reaktionen der Benzoësäure. Aus der Mutterlauge konnte beim Eindampfen nur noch Benzoësäure isoliert werden. Es war also überwiegend Benzoësäure neben Spuren von Benzhydroxamsäure entstanden.

Benzoylsuperoxyd und Hydroxylamin in methylalkoholicher Lösung ergaben unter denselben Bedingungen ebenfalls Benzoësäure, Benzhydroxamsäure und durch Einwirkung von Methylalkohol Benzoësäuremethylester.

Benzoylsuperoxyd gegen Hydrazin.

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{matrix} + H_2N\cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5\cdot COOH + C_6H_5.CO\cdot NH\cdot NH_2$$

0,5 g Hydrazinhydrat wurden auf 1 g festes Benzoylsuperoxyd gegossen. Sofort ging unter explosionsartiger Heftigkeit die Reaktion vor sich. Dicke weiße Nebel entwichen dabei in die Luft, während eine Flüssigkeit zurückblieb, die bald erstarrte.

Der Versuch wurde folgendermaßen wiederholt: Benzoylsuperoxyd wurde in Aether suspendiert und die berechnete Menge Hydrazinhydrat (90%ig) tropfenweise zugegeben. Lebhafte Erwärmung und Stickstoffentwicklung trat auf. Alsbald fiel auch eine kristallinische Masse aus. Nach Verjagen des Aethers erstarrte die ganze Flüssigkeit. Die Kristalle wurden auf Ton gepreßt und sublimiert. Zunächst sublimierte

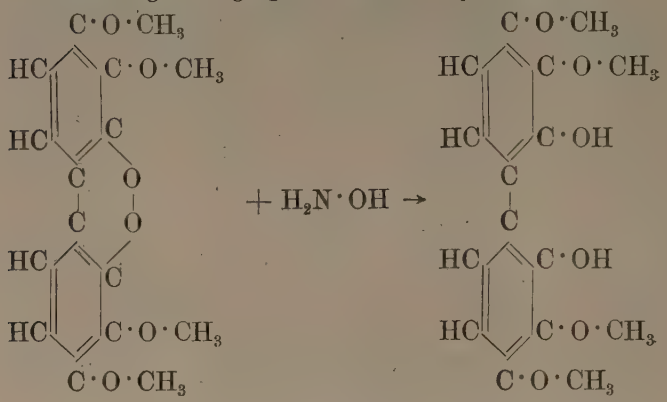
Benzoesäure, bei höherem Erhitzen destillierte ein Produkt, das bei 112° schmilzt. Es reduzierte Fehling' sche Lösung schon in der Kälte und bildete ein Platinsalz. Weiterhin wurde es als Benzoylhydrazin identifiziert.

Benzoylsuperoxyd gegen Semikarbazid.

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{matrix} + H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot COOH$$

0,5 g Benzoylsuperoxyd und 0,5 g Semikarbazidchlorhydrat wurden innig miteinander gemischt und durch 3,6 ccm einer gegen n. HCl eingestellten Natriumalkoholatlösung das Semikarbazid frei gemacht. Alsdann wurde längere Zeit unter Rückfluß erwärmt, wobei beide z. T. in Lösung gingen und eine geringe Gasentwicklung auftrat. Nach Zugabe von etwas Alkohol war in $^1/_4$ Stunde alles gelöst. Beim Stehen über Nacht erstarrte der ganze Kolbeninhalt. Die Kristalle wurden abfiltriert und in Aether zu lösen versucht. Sie lösten sich sehr schwer in Aether; deshalb wurde aus Wasser umkristallisiert. Rein weiße Kristalle, vom Schmelzpunkt 121°, also Benzoësäure. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft, wodurch sich alsbald Kristalle ausschieden. Sie lösten sich z. T. in Alkohol, während der übrige Teil in Aether unlöslich, dagegen in Wasser leicht löslich war. Die in Alkohol löslichen Kristalle enthielten sehr viel Stickstoff und besaßen den Schmelzpunkt 225°. In ihrem weiteren Verhalten erwiesen sie sich identisch mit Benzoylsemikarbazid. Die in Wasser leicht löslichen Kristalle erwiesen sich als Natriumchlorid.

Coerulignon gegen freies Hydroxylamin.



1 g Coerulignon wurde mit Hydroxylamin in wässeriger Lösung in Reaktion gebracht. Nach $^1/_4$-stündigem Erwärmen verschwand die violette Farbe des Coerulignons und ein vollkommen weißes Produkt fiel aus. Es wurde abfiltriert und sorgfältig durch Wasser das überschüssige Hydroxylamin ausgewaschen. Nach dem Trocknen der Kristalle auf Ton zeigten sie den scharfen Schmelzpunkt des Hydrocoerulignons 190°. Sie sind löslich in Alkohol und geben mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure die charakteristische Kornblumenfarbe des Coerulignons.

Coerulignon gegen Phenylhydrazin.

Uebergießt man 1 g Coerulignon mit 1 g Phenylhydrazin, so geht unter momentaner, starker Erwärmung und Gasentwicklung die rotbraune Farbe des Coerulignons in eine gelbe über. Es resultiert ein kristallinisch faseriges Prudukt, das in Aether schwer löslich ist. Beim Umkristallisieren aus Alkohol zeigt sich, daß 2 verschiedene Produkte vorhanden sind, eins kristallisiert in kleinen weißen Täfelchen, das andere in den erstgenannten Fasern. In der Mutterlauge findet sich Phenylhydrazin vor. Beim noch-

maligen Umkristallisieren aus Alkohol scheiden sich nur weiße Täfelchen aus und das Filtrat enthält wiederum Phenylhydrazin. Die weißen Täfelchen wurden isoliert und getrocknet. Durch Schmelzpunkt, 190°, und Oxydation mit Eisenchlorid zu Coerulignon lassen sie sich als Hydrocoerulignon identifizieren. Diese Reduktion durch Phenylhydrazin ist eine ausgezeichnete Methode zur Reinigung des Coerulignons über das Hydrocoerulignon.

Da vermutet wurde, daß der faserige Körper ein loses Additionsprodukt von Phenylhydrazin und Hydrocoerulignon sei, wurden die eben genannten Verbindungen der gegenseitigen Einwirkung unterworfen. In der Tat entstand ein faseriges Produkt, das durch Lösen in Alkohol oder Wasser sofort wieder in seine Komponenten gespalten wurde. Zur Feststellung des Verhältnisses der Anlagerung wurde fein zerriebenes, reines Hydrocoerulignon mit reinem Phenylhydrazin übergossen. Nach 2—3 Minuten erstarrte plötzlich alles unter leichter Erwärmung. Zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins wurden die Kristalle mehrere Male mit trockenem Aether durchrieben und dann abgesaugt. Noch feucht wurden sie auf Ton gepreßt und nochmals mit Aether gewaschen. Die trockenen Kristalle wurden so zur Stickstoffverbrennung verwandt.

Analyse:

0,1004 g Substanz gaben 6,1 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm Druck.

Berechnet für	gefunden
Hydrocoerulignon + 1 Mol. $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$	
6,76%	7,12%

Es war demnach 1 Molekül Phenylhydrazin angelagert.

Coerulignon gegen freies Semikarbazid

1,5 g Coerulignon wurden mit konz. wässeriger Lösung von 1 g Semikarbazidchlorhydrat versetzt, das Semikarbazid frei gemacht und erhitzt. Es trat keine Reaktion ein. Das Coerulignon konnte unverändert wieder erhalten werden.

Verhalten der Superoxyde gegen Phenole.

Diäthylperoxyd und Hydrochinon.

Eine alkoholische Lösung von 2,7 g Diäthylperoxyd wurde mit Hydrochinon mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Allmählich bildeten sich geringe Mengen von Chinhydronkristallen, die wahrscheinlich durch geringe Oxydationswirkung des Superoxyds auf Hydrochinon entstanden waren. Das Diäthylperoxyd ließ sich abdestillieren und nachdem der Rückstand aus Wasser umkristallisiert war, erwies er sich als Hydrochinon. Diäthylperoxyd wirkte also nicht auf Hydrochinon ein.

Benzoylsuperoxyd und Hydrochinon.

Die Verbindungen wurden in molekularen Mengen in ätherischer Lösung zusammengebracht. Auch hier entstanden einige Chinhydronkristalle. Allmählich trat jedoch Verharzung ein. Der Aether wurde abdestilliert und der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten setzten sich lange Nadeln ab, die auf Ton gestrichen wurden. Beim Sublimieren der Nadeln setzten sich 2 Produkte ab, Benzoësäure und Hydrochinon, die durch fraktionierte Kristallisation von einander getrennt wurden. Beim Stehen an der Luft in Lösung hatte sich aus Benzoylsuperoxyd Benzoësäure gebildet, ohne daß eine Einwirkung auf Hydrochinon stattgefunden hätte.

Diäthylperoxyd und Phenol.

Phenol wurde in Diäthylperoxyd aufgelöst und 3 Wochen lang sich selbst überlassen. Das Diäthyl-

peroxyd konnte unverändert abdestilliert und Phenol nachgewiesen werden.

Benzoylsuperoxyd und Phenol.

Die beiden Produkte wurden in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; das Phenol löste sich auf. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben Kristalle zurück. Phenol konnte durch Bromwasser noch nachgewiesen werden. Die Kristalle wurden auf Ton gepreßt, tüchtig mit Wasser nachgewaschen und aus Alhohol umkristallisiert. Durch den Schmelzpunkt erwiesen sie sich als unverändertes Benzoylsuperoxyd.

Verhalten der Superoxyde gegen Phosphorpentachlorid.

Diaethylperoxyd und Phosphorpentachlorid.

Eine Mischung von 2 g Diaethylperoxyd und 8 g Phosphorpentachlorid wurde auf 50° erhitzt. Um das evtl. auftretende Aethylchlorid aufzufangen, wurde in eine mit Eis gekühlte Vorlage geleitet. Nach dreitägigem Stehen wurde das Gemisch auf Siedetemperatur des Wassers erhitzt und das übergehende Destillat in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Bei der fraktionierten Destillation ging nur Diaethylperoxyd bei 63° über.

Benzoylsuperoxyd und Phosphorpentachlorid.

Wurden 2,5 g Benzoylsuperoxyd mit 4,2 gr Phosphorpentachlorid versetzt, so löste sich ersteres vollkommen auf. Als dann noch 10 Minuten lang auf 70—80° erhitzt wurde, schied sich beim Erkalten überschüssiges Phosphorpentachlorid ab. Das Gemisch wurde fraktioniert destilliert. Bei 70—80° ging Phosphortrichlorid, bei 110° Phosphoroxychlorid über, bei 148—150° zersetzte sich das überschüssige Phosphorpentachlorid, und bei 180—205° destillierte Benzoylchlorid

über. Das letztere wurde durch die Schotten-Baumann'sche Reaktion mit Phenol identifiziert.

Reduktion der Superoxyde nach Paal.

Diaethylperoxyd.

0,27 g Diaethylperoxyd nahmen, in aethylalkoholfreiem Methylalkohol gelöst, innerhalb kurzer Zeit 68 ccm (berechnet für 1 Mol. 66,7 ccm) Wasserstoff auf. In der Lösung konnte Aethylalkohol nachgewiesen werden.

Benzoylsuperoxyd.

0,48 g Benzoylsuperoxyd wurden, in Alkohol gelöst, nach Paal reduziert. Es wurden 47 ccm Wasserstoff absorbiert. Zur Isolierung des Reduktionsproduktes wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. In allen seinen Eigenschaften erwies er sich als Benzoësäure.

Coerulignon.

In alkoholischer Suspension nahmen 0,3007 g Coerulignon 21,9 ccm Wasserstoff auf (berechnet für 1 Mol. 21,8 ccm). Der Alkohol wurde verjagt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Er konnte in der üblichen Weise als Hydrocoerulignon identifiziert werden.

Kaliumpermanganat und Chinon.

Werden Chinon und Kaliumpermanganat mit Eisessig angefeuchtet und in einem Mörser zerrieben, so tritt eine ziemlich starke Explosion unter Feuererscheinung auf.

5,4 g Chinon wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und portionsweise unter Eiskühlung und gutem Umrühren mit 1,6 g festem, fein zerriebenen Kaliumpermanganat versetzt. Das Kaliumpermanganat war so

berechnet, daß auf 1 Molekül Chinon $^1/_2$ Molekül Sauerstoff wirkte. Bei jedesmaliger Zugabe von Kaliumpermanganat trat eine heftige Reaktion unter Feuererscheinung auf, und die Flüssigkeit erwärmte sich äußerst stark. Für gutes Umrühren mußte gesorgt werden, weil sich am Boden des Gefäßes immer Klumpen festsetzten, die sich sehr stark erwärmten und an der Stelle eine Verkohlung bewirkten. Nachdem die Reaktion zu Ende gegangen war, wurde in ein 200 ccm fassendes Kölbchen umgegossen und mit Alkohol aufgefüllt. (Man konnte nicht direkt vom ausgeschiedenen Mangan- und Kaliumacetat abfiltrieren, weil das Filter zu sehr verstopft wurde). Von den 200 ccm Lösung wurden 10 herauspipettiert, durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtriert und auf ihren Gehalt an Hydrochinon mit n/10 Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbikarbonat titriert. Nach Zugabe von 11 ccm n/10 Jodlösung trat Farbenumschlag ein.

Berechnung:

0 ccm Lösung verbrauchen 11 ccm n/10 Jodl. = 0,1397 g Jod.
27 g Jod oxydieren $\frac{110}{2}$ gr Hydrochinon zu Chinon.

,1397 g Jod „ $\frac{110 \cdot 0{,}1397}{2 \cdot 127} = 0{,}0605$ g Hydrochinon.

In 10 ccm der Lösung sind also 0,0605 g Hydrochinon.
„ 200 „ „ „ „ „ 1,210 „ „

Von den 5,4 g angewandten Chinons sind durch Kaliumpermanganat 1,21 g = 22,41 % in Hydrochinon verwandelt worden. Daß bei dieser Reaktion Hydrochinon entstand, hatte ich bereits, wie folgt, festgestellt:

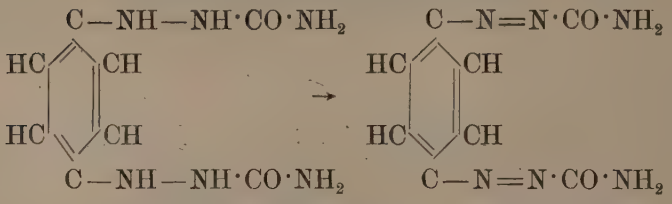
2,7 g Chinon wurden in Eisessig gelöst und, wie oben, 1,58 g $KMnO_4$ zugegeben. Das entstandene Kalium- und Manganacetat wurde abfiltriert und mit Aether ausgewaschen. Der Eisessig wurde samt dem Chinon im Vakuum abdestilliert. Das evtl. zurückge-

bliebene Chinon wurde mit Wasserdampf übergeblasen. Alsdann wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach dem Trocknen der Aetherlösung wurde abdestilliert und der jetzige Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Er hatte den Schmelzpunkt des Hydrochinons, 169°, konnte wieder mit Eisenchlorid zu Chinon oxydiert werden und bildete mit Chinon ein Chinhydron.

IV. Versuche zur Darstellung von Derivaten aus p-Phenylendisemikarbazid.

Oxydation von p-Phenylendisemikarbazid zu p-Phenylen-bis-diazokarbonamid.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.



3 g p-Phenylendisemikarbazid suspendierte ich in 20 ccm 50%iger Essigsäure und setzte 1,4 g Kaliumpermanganat in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung allmählich zu. Um sicher zu sein, daß das zugegebene Kaliumpermanganat ausreichte, gab ich einen Ueberschuß von 0,3 g zu. Während der Zugabe schüttelte ich fortwährend um. Ließ ich dann 2—3 Stunden absetzen, so befand sich am Boden des Gefäßes ein rotbrauner Körper. Das Kaliumpermanganat hatte offenbar ausgereicht, denn über der Bodensubstanz stand eine violette Flüssigkeit. Den entstandenen Braunstein löste ich mit einer mit Oxalsäure gesättigten verd. Schwefelsäurelösung heraus. (Schweflige Säure

darf man nicht nehmen, weil sie zu stark reduzierend wirkt). Es blieb eine rote Substanz zurück, die ich absaugte und mit Wasser solange wusch, bis die Schwefelsäurereaktion verschwand. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether trocknete ich sie im Exsiccator. Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 236° sintert sie zusammen und ist bei 280° noch nicht durchgeschmolzen. In allen Lösungsmitteln ist sie vollkommen unlöslich. Sie verpufft beim Erhitzen, mußte deshalb sehr vorsichtig verbrannt werden.

Analysen:

I 0,1297 g Substanz gaben 0,2072 g CO_2 und 0,0418 g H_2O.
II 0,1570 „ „ „ 0,2503 „ „ „ 0,0542 „ „
I 0,0926 „ „ „ 30,6 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.
II 0,096 „ „ „ 31,2 „ „ „ 15° „ 749 „ „

Berechnet für $C_8H_8N_6O_2$		gefunden I	gefunden II
C	43,64 %	43,57 %	43,48 %
H	3,64 „	3,61 „	3,86 „
N	38,18 „	38,23 „	37,96 „

Oxydation mit Eisenchlorid.

p-Phenylendisemikarbazid wurde 3—4 Stunden mit einer Eisenchloridlösung geschüttelt. Es trat Gelbfärbung ein. Alsdann wurde abfiltriert, mit Wasser solange gewaschen, bis keine Eisenreaktion mehr auftrat, und mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Ein Vergleich mit dem oben beschriebenen Oxydationsprodukt zeigte, daß hier die Oxydation nicht zu Ende gegangen war.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

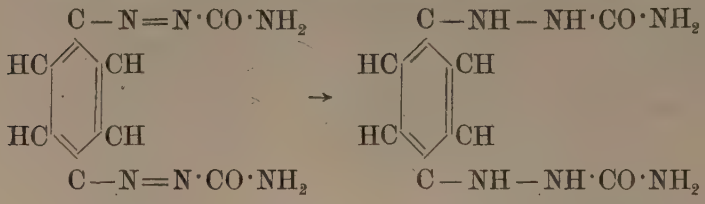
Die Substanz wurde in ammoniakalischer Suspension mit 10%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und 3—4 Stunden lang geschüttelt, dann abfiltriert

und wie vorhin weiter behandelt. Auch hier war keine vollständige Oxydation eingetreten.

Oxydation mit Salpetersäure.

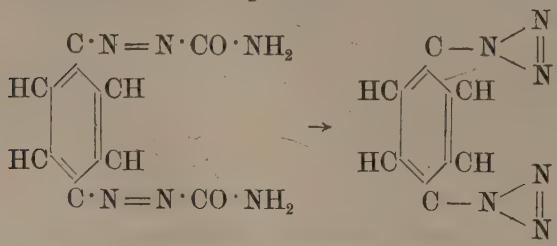
p-Phenylendisemikarbazid wurde 3—4 Stundeu mit verdünnter Salpetersäure umgeschüttelt. Hierbei färbte sich die Substanz bedeutend dunkler rot wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Salpetersäure zerstörte aber einen Teil der Substanz, deshalb war die Oxydation damit nicht empfehlenswert.

Reduktion von p-Phenylen-bis-diazokarbonamid zu p-Phenylendisemikarbazid.



0,3596 g p-Phenylen-bis-diazodikarbonamid nahmen bei der Reduktion mit Palladiumchlorür 73 ccm Wasserstoff auf (berechnet für 2 Mol. 72,3 ccm). Als Reduktionsprodukt wurde p-Phenylendisemikarbazid, wie oben angegeben, isoliert und identifiziert.

Oxydation von p-Phenylen-bis-diazokarbonamid zu p-Bis-triazobenzol.



5 g p-Phenylen-bis-diazokarbonamid wurden mit 53,3 ccm Natronlauge (100 gr auf 1 Liter) und

260 ccm Natriumhypochloritlösung (1290 ccm enthalten 1 Mol. NaOCl neben 1 Mol. Natronlauge) auf einmal versetzt. Unter schwacher spontaner Erwärmung und Aufschäumen ging alles mit dunkelrotbrauner Farbe in Lösung. Diese wurde erwärmt und ein starker Wasserdampfstrahl durchgeschickt. Alsbald ging ein gelblich-weißes Oel über, das im Kühler und in der Vorlage zu Blättchen erstarrte, gleichzeitig machte sich ein Geruch nach Anis bemerkbar. Der Wasserdampf wurde solange durchgeblasen, bis ein Tropfen für sich aufgefangenes Destillat nicht mehr nach Anis roch. Das Destillat wurde abgekühlt und die Kristalle auf ein gewöhnliches Filter gebracht. Sie ließen sich sowohl aus Alkohol wie aus Aether umkristallisieren. Ihr Schmelzpunkt war 83°. Sie verhielten sich genau wie p-Bis-triazobenol. Sie explodierten beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Dieselbe Erscheinung trat auf beim Zuzammenbringen mit konz. Schwefelsäure.

Das Filtrat wurde im Hagemann ausgeäthert; es fanden sich keine nennenswerten Mengen Substanz darin vor. Die Kristalle waren also in Wasser unlöslich. Aus den 5 g p-Phenylendisemikarbazid erhielt ich 3 g p-Bis-triazobenol, eine Ausbeute von 60%.

Abänderung des Versuchs: Die Substanzen wurden in genau derselben Weise wie oben zusammengebracht und am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung getrocknet und der Aether abdestilliert. Diese Abänderung lieferte jedoch keine bessere Ausbeute.

Da auch das p-Phenylendisemikarbazid unter den gleichen Bedingungen in 50 %iger Ausbeute p-Bis-triazobenzol lieferte, wurde auch das Chinondisemikarbazon nach dieser Vorschrift behandelt. Es gab p-Bis-triazobenzol in einer Ausbeute von 40 %.

p-Phenylendisemikarbazid und Essigsäureanhydrid.

2 g p-Phenylendisemikarbazid wurden mit einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid unter Einleitung von Kohlensäure 3 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Als nach dieser Zeit keine Aenderung eingetreten war, wurde das Erhitzen noch zwei Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde mit Alkohol versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft, wobei aber kein merklicher Rückstand hinterblieb. Der Rückstand wurde als Ausgangsmaterial durch Schmelzpunkt und Oxydation zu p-Phenylen-bis-diazokarbonamid identifiziert.

p-Phenylendisemikarbazid und Acetessigester.

a) 5 g p-Phenylendisemikarbazid wurden mit 8 g frisch destilliertem Acetessigester übergossen und am Rückflußkühler ca. 20 Stunden gekocht. Es wurde vom Acetessigester abfiltriert und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Beim Verjagen des Alkohols blieb nur eine Schmiere zurück. Der in Alkohol unlösliche Teil wurde als unverändertes Ausgangsmaterial wie vorher identifiziert.

b) Im Bombenrohr wurden 5 gr Substanz mit 10 ccm frisch destilliertem Acetessigester gemischt und 6 Stunden lang im Bombenofen bei 200° erhitzt. Die weitere Behandlung zeigte, daß keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Verseifung von p-Phenylendisemikarbazid.

a) mit HCl-gas. 2 g p-Phenylendisemikarbazid wurden unter Einleiten von Salzsäuregas 4 Stunden im Schwefelsäurebad auf 240° erhitzt, wobei plötzlich Verpuffung eintrat. Im Kühler und im Kolben selbst setzte sich allmählich ein weißes Produkt fest. Nach dem Erkalten wurde das sublimierte Produkt in Alkohol zu lösen versucht. Es löste sich

nicht, wohingegen es in Wasser leicht löslich war. Eine Prüfung auf Anilin verlief negativ. Der Kolbenrückstand wurde mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben nur wenige kleine Kristalle zurück. Das übrige war verharzt und z. T. noch unangegriffenes Ausgangsmaterial. Die im Kühler festsitzenden Produkte konnten nicht identifiziert werden, weil die Menge zu gering war.

b) mit konz. HCl. 1,3 gr Substanz wurden mit konz. Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es löste sich alles mit dunkelroter Farbe auf. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Auf dem Filter blieb nur das der ursprünglichen Substanz beigemengte Palladium zurück. Die Lösung, welche nach Phenol roch, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Er blieb immer rötlich gefärbt und mit Schmieren behaftet, die durch Umkristallisieren aus Alkohol, Aether, Aceton, Essigester und Benzol nicht zu entfernen waren. Das Produkt konnte deshalb nicht identifiziert werden.

c) mit verd. HCl. 1,5 g p-Phenylendisemikarbazid wurden eine Stunde lang mit verd. Salzsäure unter Einleitung von Kohlensäure gekocht. Die Flüssigkeit roch nach Phenol. Die Salzsäure wurde vertrieben. Es hinterblieb ein Rückstand, der sich spielend leicht in Wasser löste. Beim Umkristallisieren zeigte sich dieselbe Schwierigkeit wie beim vorigen Versuch.

d) mit 5 %iger HCl. 1 g wurde mit 25 ccm 5 %iger Salzsäure, wie vorhin, 2 Stunden erhitzt. Die Substanz löste sich sehr langsam und beim Abfiltrieren, blieb das Palladium zurück. Die Lösung roch ebenfalls nach Phenol. Im Uebrigen wurde diese Probe wie unter c) verarbeitet.

Die Endprodukte der Versuche b), c) und d)

wurden vereinigt, mit Natriumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde mit Kalilauge getrocknet, wobei sich violette Schmieren zu Boden setzten. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb ein wenig Rückstand von freier Base, die mit Salzsäure ein salzsaures Salz bildete, aber zur Identifizierung nicht ausreichte.

e) mit 30%iger Schwefelsäure. 1,5 g wurden mit 100 ccm 30%iger Schwefelsäure 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Natronlauge unter Kühlung neutralisiert. Dabei schied sich Natriumsulfat aus. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung 2 Tage lang im Hagemann ausgeaethert, der Aether getrocknet und abdestilliert. Es war nur sehr wenig in den Aether hineingegangen, sodaß der Rückstand nur auf seine Salzbildung geprüft werden konnte. Er bildete ein salzsaures Salz und färbte Phenolphtaleïn rot, war also eine Base.

f) mit Natronlauge. 3 g wurden mit 30 ccm verd. Natronlauge 4 Stunden lang unter Verdrängung der Luft durch Wasserstoff zum Sieden erhitzt. Es ging alles in Lösung, jedoch beim Erkalten schied sich ein Produkt wieder aus. Dieses braune Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser ausgezogen. Beim Erkalten des wässerigen Auszuges fiel eine gelblich-weiße Substanz aus, die sich in Salzsäure löste, während sie unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig war. Beim Kochen mit Wasser hatte sie einen eigentümlichen Geruch, der an Anis und somit an p-Bis-triazobenzol erinnerte. Das Filtrat vom ersten braunen Produkt hatte denselben Geruch. Aus der Natronlauge ließ sich weiterhin kein Produkt isolieren. Das gelbe Produkt hatte den Schmelzpunkt 247° nahe dem des Ausgangsmaterials. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhielt ich das p-Phenylen-bis-diazokarbonamid. Um festzustellen,

daß in der Hauptsache noch unverändertes p-Phenylendisemikarbazid vorlag, wurde die ganze Substanz mit Natriumhypochlorit und Natronlauge versetzt und ein Wasserdampfstrahl durchgeblasen. p-Bis-triazobenzol ging in reichlichen Mengen über und wurde als solches identifiziert. Trotz langen Erhitzens war eine Verseifung nicht eingetreten, sondern es hatte sich eine Spur von p-Bis-triazobenzol gebildet.

Einwirkung von Anilin auf p-Phenylendisemikarbazid, p-Phenylen-bis-diazokarbonamid und Chinondisemikarbazon.

1 g p-Phenylendisemikarbazid wurde in 10 g frisch destilliertes Anilin eingetragen und zum Sieden erhitzt. Alsbald trat Ammoniakentwicklung auf, und nach einiger Zeit war alles gelöst. Nach 3 stündigem Erhitzen wurde dem Gemisch eine Probe entnommen und für sich noch 10 Minuten lang erhitzt. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem Kristallbrei. Nun wurde auch die ganze Probe abgekühlt. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte. Die Kristalle wurden scharf abgesaugt. Um das anhaftende Anilin zu entfernen, wurde mit 10 %iger Essigsäure nachgewaschen. Die Kristalle hatten ein rosafarbenes Aussehen, ließen sich aus Alkohol umkristallisieren und verloren dabei ihren Farbton nicht. Sie besaßen den unscharfen Schmelzpunkt 236 — 240°, der sich durch Umkristallisieren nicht änderte. Aus alkoholischer Lösung konnte das Produkt durch Wasser ausgefällt werden. Die Analysen gaben Werte, die für keine Summenformel paßten aber unter einander recht gut stimmten.

I 0,163 g Substanz gaben 0,4398 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.
I 0,1646 „ „ „ 0,4436 „ „ „ 0,0891 „ „
I 0,1244 „ „ „ 14,6 ccm N bei 14° und 747 mm Druck.
I 0,0958 „ „ „ 11,3 „ „ „ 15° „ 748 „ „

gefunden

	I	II
C	73,59 %	73,50 %
H	6,05 „	6,05 „
N	13,72 „	13,76 „

p-Phenylen-bis-diazokarbonamid wurde genau wie vorhin das p-Phenylendisemikarbazid mit Anilin behandelt. Auch hier erhielt ich schöne seideglänzende Krystalle, die sich aus Alkohol umkristallisieren ließen und in Wasser unlöslich waren. Sie hatten eine etwas gelbere Farbe und den Schmelzpunkt 235—237°, der bei weiterem Umkrystallisieren konstant blieb. Eine Reduktion nach Paal fand nicht statt. Auch hier stimmten die Analysen untereinander recht gut. Auf eine Summenformel paßten sie aber nicht.

Analysen:

I 0,1706 g Substanz gaben 0,4616 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.
II 0,1607 „ „ „ 0,3451 „ „ „ 0,0853 „ „
I 0,1068 „ „ „ 13,00 ccm N bei 12° und 740 mm Druc
II 0,1022 „ „ „ 11,8 „ „ „ 15° „ 747 „ „

gefunden

	I	II
C	73,79 %	73,65 %
H	5,8 „	5,93 „
N	14,20 „	14,05 „

Wurde das Chinondisemikarbazon auf dieselbe Weise mit Anilin zusammengebracht, so resultierten ähnliche rosafarbene Krystalle mit den gleichen Eigenschaften. Ihr Schmelzpunkt betrug 238 - 239°. Sie waren in Alkolol löslich, in Aether schwer, in Wasser unlöslich. Wiederum paßten die Analysen untereinander gut, stimmten aber auf keine Summenformel.

Analysen:

I 0,1666 g Substanz gaben 0,4485 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.
II 0,1592 „ „ „ 0,4292 „ „ „ 0,0831 „ „
I 0,1114 „ „ „ 13,4 ccm N bei 16° und 740 mm Druc
II 0,0958 „ „ „ 11,2 „ „ „ 15° „ 747 „ „

	gefunden	
	I	II
C	73,42 %	73,53 %
H	5,66 „	5,84 „
N	13,83 „	13,86 „

Zur Aufklärung dieser 3 durch Einwirkung von Anilin auf Chinondisemikarbazon, p-Phenylendisemikarbazid und p-Phenylen-bis-diazokarbonamid entstandenen Produkte, deren Analysen unter sich so übereinstimmende Werte lieferten, wurden folgende Versuche unternommen: Zunächst wurde Chinondiphenyldisemikarbazon mit Anilin behandelt, wodurch ein krystallinischer Körper entstand, der denselben Schmelzpunkt 238—239° wie das aus Chinondisemikarbazon[1]) entstandene Produkt besaß. Der Anilinrest war somit nicht nur in die Karbonamidgruppe eingetreten. Um zu den analogen Produkten aus Chinondiphenyldisemikarbazon zu gelangen, wurde die Reduktion nach Paal versucht. Sie fand nicht statt. Den drei Produkten waren offenbar Verunreinigungen beigemengt, die durch Umkristallisieren nicht entfernt werden konnten. Ein Versuch hatte gezeigt, daß alle drei Verbindungen unzersetzt sublimierten. Sie wurden deshalb zur Reinigung der Sublimation unterworfen. Zunächst wurde das aus Chinondisemikarbazon und Anilin entstandene Produkt sublimiert. Bei einer Außentemperatur von 245° setzte sich ein vollkommen weißes Produkt in der Mitte des Kühlers an, während am unteren Ende über der Siebplatte sich wunderschöne weiße, glänzende Nadeln ansammelten. Das Produkt sublimierte vollkommen bis auf einige kleine dunkle Flöckchen. Der Schmelzpunkt jedes der beiden Sublimationsprodukte war 238 bis 239°. Er änderte sich nicht, wenn die beiden Produkte gemischt wurden. Sie waren also identisch.

---

[1]) Borsche. A, 334, S. 117.

Das aus p-Phenylendisemikarbazid und Anilin hergestellte Produkt sublimierte in der gleichen Weise wie das vorige. Die beiden Produkte hatten ebenfalls den Schmelzpunkt 238—239°. Mischproben hatten den gleichen Schmelzpunkt.

Eine Verbindung mit demselben Schmelzpunkt 238—239° erhielt ich auch bei der Sublimation der durch Einwirkung von Anilin auf p-Phenylen-bis-diazokarbonamid entstandenen Verbindung. Beim Mischen mit den Sublimationsprodukten aus I und II änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Bei allen 3 Operationen war demnach ein und dasselbe Produkt entstanden, welches den Schmelzpunkt des symmetrischen Diphenylharnstoffs 238—239° besaß. Die Produkte wurden deshalb mit käuflichem symm. Diphenylharnstoff gemischt, und von dem Gemisch wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Er blieb 238 bis 239°. Das Zersetzungsprodukt war also symm. Diphenylharnstoff, wie dies auch eine Stickstoffbestimmung der sublimierten Substanz zeigte:

0,1232 g Substanz gaben 14,3 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$	gefunden
N 13,21 %	13,60 %

V. Weitere Versuche zur Darstellung des p-Phenylendihydrazins.

Durch direkten Aufbau aus seinen Komponenten.

Nach der Vorschrift von Franzen[1]) wurden in einem Kölbchen 5 g Hydrochinon mit 2,5 g Hydrazinsulfat innig verrieben und mit 3 ccm abs. Alkohol übergossen. Alsdann wurden 5 ccm 9 %iges Hydrazinhydrat zugesetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach längerem Kochen löste sich ein

[1]) J. f. p. Ch. 76, S. 205.

Teil auf. Nach Zugabe von 30 ccm abs. Alkohol war alles gelöst. Am Boden des Gefäßes schwamm ein dickes Oel. Nach 12stündigem Erhitzen wurde abgekühlt, wobei schöne lange Nadeln auskristallisierten. Die Kristalle wurden wieder in abs. Alkohol gelöst und vom Oel abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 160°. Die Kristalle gaben mit Chinonlösung kein Chinhydron, sondern zersetzten sich unter Gasentwicklung. Ein Gemisch von Hydrochinon und den Kristallen schmolz bei 138—140°. Die Kristalle reagierten alkalisch und färbten Phenolphtaleïn rot. Sie sublimierten in strahlenförmigen Büscheln. Beim Erhitzen im Glührörchen gaben sie Ammoniak ab, und beim Erhitzen auf 110° im Wasserstoffstrom zerfielen sie in Hydrochinon und Hydrazin. Sie sind leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reduziert momentan alkalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Sie konnte als Entwickler photographischer Platten verwendet werden. In Aceton waren die Kristalle beim Erwärmen leicht löslich, kamen beim Erkalten nicht wieder heraus, sondern waren gespalten in Hydrochinon und Hydrazin. Dasselbe war der Fall beim Lösen in Essigester und Benzol. In Chloroform und Aether sind sie schwer löslich. Die wässerige Lösung der Substanz gibt mit Ammoniak eine leichte Gelbfärbung, die wieder verschwindet, jedoch beim Durchschütteln mit Luft bleibt. An der Luft und beim Mischen mit Kupferoxyd gibt die Substanz Ammoniak ab. Die Verbrennungen mußten deshalb mit Bleichromat ausgeführt werden.

Analysen:

I 0,1326 g Substanz gaben 0,2464 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.
II 0,1441 „ „ „ 0,2684 „ „ „ 0,0921 „ „
I 0,1195 „ „ „ 20,3 ccm N bei 16° und 738 mm Druck.
II 0,1016 „ „ „ 17,0 „ „ „ 12° „ 738 „ „

Berechnet für $C_6H_6O_2 + NH_2 \cdot NH_2$		gefunden I	II
C	50,70 %	50,68 %	50,80 %
H	7,04 „	6,96 „	7,15 „
N	19,72 „	19,48 „	19,46 „

Die Analysen zeigen, daß ein Additionsprodukt im Verhältnis 1 : 1 entstanden war.

Bei einer Wiederholung der Darstellung wurde das Hydrazinsulfat weggelassen und das Erwärmen abgekürzt.

Die beste Darstellungsweise war folgende:

18 g Hydrochinon werden in der Wärme in Alkohol gelöst und mit 9,5 ccm Hydrazinhydrat (90 %) auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erhitzt. Dann werden die Kristalle abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 18 g des Produktes.

Hydrochinon und Phenylhydrazin.

5,5 g Hydrochinon wurden in Benzol gelöst und mit 10,8 g Phenylhydrazin 10 Minuten lang erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Kristallmasse. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 76°. Eine Stickstoffverbrennung gab folgenden Wert

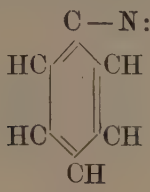
0,1510 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 14° und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_6O_2 + 2 \cdot C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$		gefunden
N	17,18 %	17,46 %

Es waren also 2 Moleküle Phenylhydrazin an 1 Molekül Hydrochinon angelagert.

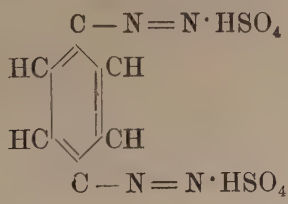
Reduktion von p-Tetrazobenzolsulfat.

Reduktion von Benzoldiazoniumchlorid.



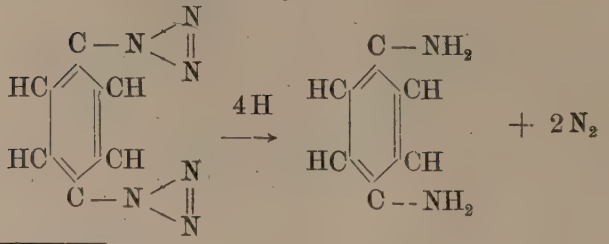
0,1266 g Substanz wurden in alkoholischer Lösung mit Palladium geschüttelt. Beim Beginn des Schüttelns ging das Niveau der Absperrungsflüssigkeit (Wasser) um 7 ccm zurück, um nach mehreren Stunden erst wieder um 2 ccm zu steigen. Dieses Sinken beruhte wahrscheinlich auf einer Zersetzung unter Stikstoffspaltung. Da die Lösung einen ätherischen Geruch besaß, wurde vermutet, daß aus dem Benzoldiazoniumchlorid durch Alkohol Phenetol entstanden sein könnte. Der Versuch wurde deshalb ohne Alkohol wiederholt, wobei dieselben Erscheinung auftraten. Auf der wässerigen Lösung schwamm eine kleine Oelschicht, die das ganze Palladium enthielt. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt, die Oelschicht vom Palladium abfiltriert und mit Aether aufgenommen, Nach dem Abdestillieren blieb ein stark nach Phenol riechendes Produkt zurück, das auch mit Bromwassern die Reaktion desselben lieferte.

Darstellung und Reduktion von p-Tetrazobenzolsulfat.



Nach der Vorschrift von Hantzsch und Borghaus[1]) wurde p-Tetrazobenzolsulfat durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine Suspension von 5 gr p-Phenylendiamindichlorid in konz. HCl dargestellt. Trotz mehrstündigen Einleitens bei 1—5° trat keine vollkommene Lösung des p-Phenylendiamindichlorids ein. Das Ungelöste wurde durch Glaswolle abfiltriert und das Filtrat mit einem gut gekühlten Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure versetzt. Es fiel p-Tetrazobenzolsulfat als weißes Pulver aus. Dieses wurde auf ein Faltenfilter gebracht, mit etwas kaltem Alkohol nachgewaschen, auf Ton gestrichen und nochmals zweimal mit Alkohol nachgewaschen. Das Produkt war vollkommen rein weiß. Sämtliche Operationen wurden im Freien bei Winterkälte ausgeführt. Das erhaltene p-Tetrazobenzolsulfat wurde in den Paal'schen Reduktionsapparat gebracht und mit Palladium bei 0° geschüttelt. Beim Beginn des Schüttelns ging das Niveau der Absperrungsflüssigkeit etwa 10—12 ccm zurück. Als die Wassersäule nicht mehr sank, wurde die Reduktion unterbrochen, und die vom Palladium abfiltriert Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. p-Phenylendiamin, Anilin, Phenol, Hydrochinon waren nicht verhanden. Zur Lösung wurden ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt und vollends zur Trockne eingedampft. Dabei blieb ein kleiner Rückstand, der wegen seiner geringen Menge nicht identifiziert werden konnte. Die Substanz war vollständig zersetzt worden.

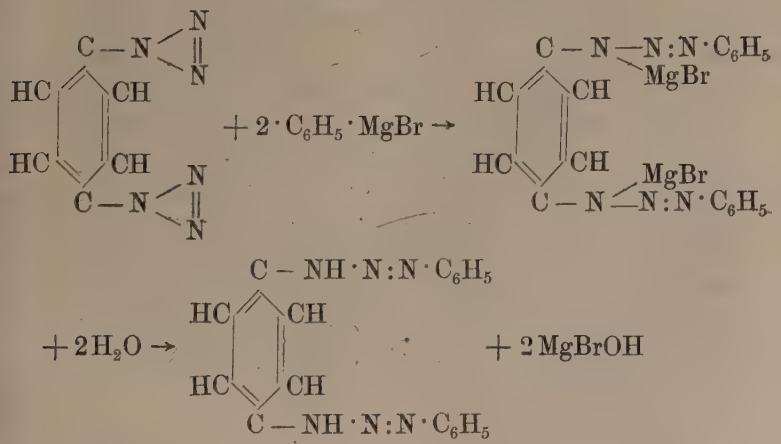
Reduktion von p-Bis-triazobenzol zu p-Phenylendiamin.



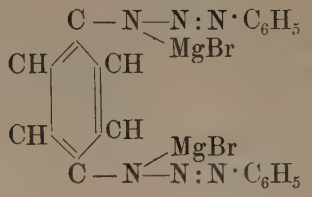
[1]) B. 30, S. 93.

0,1241 g p-Bis-triazobenzol wurden in alkoholischer Lösung der Reduktion nach Paal unterworfen. Beim Beginn des Schüttelns ging die Absperrungsflüssigkeit um 2 ccm zurück, um dann 7 ccm zu steigen. Trotz mehrstündigen Schüttelns hielt sich das Niveau an dieser Stelle. Die Reduktion wurde abgebrochen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, filtriert und eingedampft. Der Geruch des p-Bis-triazobenzols war verschwunden. Der Verdampfungsrückstand löste sich leicht in Wasser. Er wurde aus Wasser umkristallisiert, blieb aber dabei immer noch durch das beigemengte Palladium dunkel gefärbt. Die wässerige Lösung gab mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das Lauth'sche Violett. Das salzsaure Salz wurde mit calcinierter Soda gemischt und sublimiert. Alsbald gingen feine, weiße Blättchen hoch, die den Schmelzpunkt 140° hatten und Lauth'sches Violett bildeten. Es war also p-Phenylendiamin. Eine Mischprobe mit käuflichem p-Phenylendiamin hatte denselben Schmelzpunkt.

Darstellung von p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol aus p-bis-triazobenzol und Phenylmagnesiumbromid.



Phenylmagnesiumbromid wurde dargestellt aus 2,4 g blankgeriebenem Magnesiumband, 20 g trockenem Brombenzol und 20 g abs. trockenem Aether. Die Reaktion wurde mit einem Körnchen Jod eingeleitet. Nach der Fertigstellung wurde das Grignard'sche Reagenz in eine Kältemischung gestellt und alsdann unter kräftigem Schütteln mit 8 g in trockenem Aether gelöstem p-Bis-triazobenzol versetzt. Alsbald bildeten sich schöne, karminrote Kristalle, die sich beim Zutritt der feuchten Luft am Rande des Gefäßes sofort unter Schwarzfärbung zersetzten. Genau wie in der Vorschrift[1]) wurde dieses Zwischenprodukt, wahrscheinlich



nicht isoliert, sondern unter Kühlung mit Eiswasser zerlegt. Je mehr Wasser zugegeben wurde, desto mehr verschwanden die roten Kristalle und an ihrer Stelle trat ein gelbgrüner Niederschlag von Magnesiumhydroxyd auf. Durch kräftiges Umschütteln wurden alle Kristalle in Lösung gebracht und die Reaktion als beendet betrachtet. Zur Auflösung des Magnesiumhydroxyds wurde eine 25%ige mit Aether überschichtete Chlorammoniumlösung (150 ccm) zugesetzt und kräftig umgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde von der wässerigen im Scheidetrichter getrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren

1) B. 36, S. 910

des Aethers fiel ein wunderschöner, goldig glänzender kristallinischer Körper aus. Ganz zur Trockne ließ sich die Substanz nicht bringen, weil ihr noch überschüssiges Brombenzol anhaftete. Durch Pressen auf Ton wurde dieses entfernt. Das entstandene Produkt war löslich in Aceton, Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester, kam jedoch aus solchen Lösungen nicht mehr gut kristallinisch heraus. Zur Reingiung wurde es deshalb in Aether gelöst, filtriert und die Aetherlösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurden die Kristalle im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. So gereinigt, hatte das Produkt den scharfen Schmelzpunkt 179° unter Zersetzung. Beim Erhitzen für sich verpufft die Substanz. Bei der Verbrennung wurde sie deshalb mit Kupferoxyd gemischt und äußerst vorsichtig verbrannt.

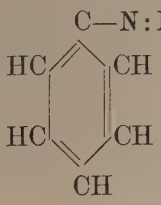
Analysen:

I 0,144 g Substanz gaben 0,3612 g CO_2 und 0,0677 g H_2O
II 0,133 „ „ „ 0,3322 „ „ „ 0,0636 „ „
I 0,0912 „ „ „ 21 ccm N bei 15° und 748 mm Druck.
II 0,0944 „ „ „ 21,8 „ „ „ 16° „ 747 „ „

Berechnet für	gefunden	
$C_{12}H_{16}N_6$	I	II
C 68,35%	68,41%	68,12%
H 5,06 „	5,26 „	5,35 „
N 26,58 „	26,86 „	26,81 „

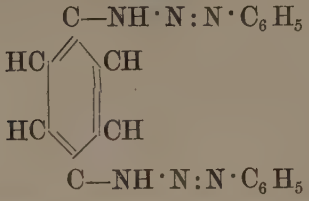
Die Analysen paßen demnach gut auf das erwartete Produkt.

Reduktion von Diazoaminobenzol.



0,496 g Diazoaminobenzol wurden in der üblichen Weise mit Palladium geschüttelt. Es fand keine Wasserstoffaufnahme statt.

Reduktion von p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol.



In alkoholischer Lösung nahmen 0,306 g p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol bei der Reduktion nach Paal keinen Wasserstoff auf.

Reduktion von p-Phenylen-bis-diazoaminobenzol mit Zink und Ammoniumchlorid.

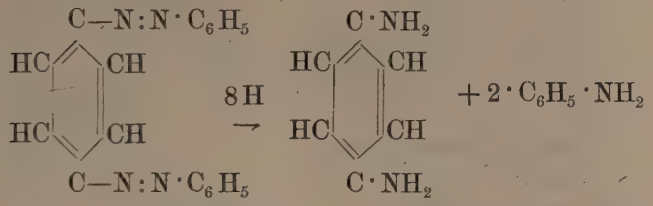
Nach der Vorschrift[1]) wurde 1 g Substanz in 150 ccm Alhohol gelöst, mit $2^1/_2$ g Zinkstaub versetzt und unter Turbinieren und Kühlung portionsweise mit einer Mischung von Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzt (3:1). Als 70—80 ccm zugesetzt waren, wurde noch eine Stunde lang gerührt. Alsdann wurde der Zinkstaub abfiltriert und die klare Lösung im Hagegemann ausgeaethert. Nach dem Trocknen wurde der Aether abdestilliert. Es hatte sich nichts gelöst. Bei Zugabe von Ammoniak zu der wässerigen Lösung fiel ein braunschwarzer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren auf Ton gepreßt wurde. Es waren nur verharzte Produkte. Da die wässerige Lösung noch Zink enthielt, wurde sie mit Ammoniumsulfid versetzt und das ausgeschiedene Zinksulfid abfiltriert. Die Lösung selbst wurde dann eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Auch in Alkohol hatte

[1]) B. 38, S. 680.

sich nichts gelöst. Die Substanz war also vollkommen zersetzt worden.

VI. Versuche zur Darstellung von Derivaten des p-Phenylenhydrazins.

Reduktion des p-Benzoldisazobenzols zu p-Phenylendiamin und Anilin.



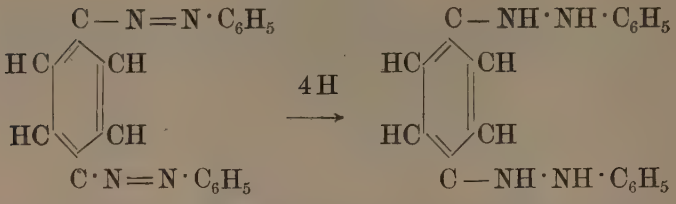
Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah nach der von Mills[1]) angegebenen Weise aus Nitrosobenzol und p-Aminoazobenzol. Außer in den von Mills angegebenen Lösungsmitteln löst es sich in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform leicht. Aus Aether ist es sehr schön umkristallisierbar.

0,325 g Substanz nahmen innerhalb $1^1/_2$ Stunden 110 ccm Wasserstoff auf (berechnet für 4 Mol. 100 ccm). Die Lösung gab die Reaktion auf Anilin und p-Phenylendiamin. Deshalb wurde mit Salzsäure angesäuert, filtriert und eingedampft. Durch Sublimation wurden die beiden Reaktionsprodukte von einander getrennt, indem mit Natriumbikarbonat innig gemischt und erhitzt wurde. Zunächst destillierte eine Flüssigkeit über, die sich mittels Chlorkalk als Anilin nachweisen ließ. Der Apparat wurde getrocknet und wieder auf die gleiche Temperatur erhitzt. Nun setzten sich weiße glänzende Blättchen an, die als p-Phenylendiamin charakterisiert werden konnten.

---

[1]) Chem. Soc. 67, S. 919.

Partielle Reduktion von p-Benzoldisazobenzol zu ω-ω'-Diphenyl-p-Phenylendihydrazin.



0,3756 g p-Benzoldisazobenzol wurden in der Kälte in Aceton gelöst und in die Schüttelente gebracht. Durch das Wasser der kolloidalen Palladiumlösung fiel die Substanz wieder aus. Da sich Benzoldisazobenzol äußerst leicht in Chloroform löst, wurde soviel Chloroform zugesetzt, daß sich alles löste. Die Reduktion ging langsam von statten und machte nach Aufnahme von 65 ccm Wasserstoff von selbst halt. Berechnet waren für 2 Moleküle 63,5 ccm. Die Beobachtung stimmt also gut mit der Berechnung überein. Das ausgeflockte Palladium wurde nun abfiltriert und die wässerige Schicht von der Aceton-Chloroformschicht im Scheidetrichter getrennt und letztere mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein hellroter glänzender kristallinischer Rückstand mit eigenartigem Geruch, der aus Aether umkristallisiert, den Schmelzpunkt 165—166° besaß. Die Substanz ist schwer löslich in Ligroïn und Aether; leicht löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, Aceton, Essigsäureanhydrid, Acetessigester und Pyridin. Die Analysen stimmten auf den erwarteten Körper.

Analysen:

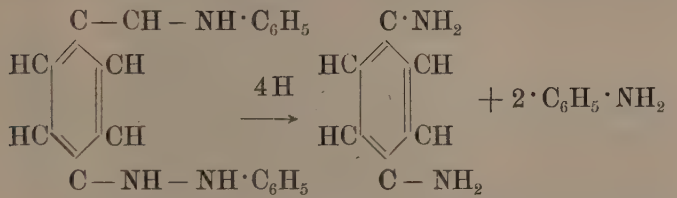
I 0,1293 g Substanz gaben 0,3533 g CO_2 und 0,0729 g H_2O.
II 0,1520 „ „ „ 0,4159 „ „ „ 0,0870 „ „

I 0,0994 „ „ „ 16,7 ccm N 15,5° und 748 mm Druck
II 0,1086 „ „ „ 18,3 „ „ 15,5° „ 748 „ „

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4$		gefunden I		II
C	74,48 %	74,52 %		74,62 %
H	6,20 „	6,31 „		6,40 „
N	19,32 „	19,56 „		19,62 „

Es wurde versucht, das Palladium nur mit Aceton unter Ausschluß von Wasser anzusetzen und die Substanz in Chloroform zu lösen. Bei der Reduktion schwamm das Palladium auf der Chloroformschicht und konnte nicht genügend einwirken. Es trat keine Reduktion ein.

Reduktion von ω-ω'-Diphenyl-p-phenylendihydrazin zu Anilin und Phenylendiamin.



0,1408 g Substanz nahmen in alkoholischer Lösung 26 ccm Wasserstoff auf (berechnet für 2 Mol. 25,05 ccm). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels war kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden, sondern Anilin und p-Phenylendiamin konnten, wie oben angegeben, isoliert werden.

ω-ω'-Diphenyl-p-Phenylenhydrazin und Essigsäureanhydrid.

1 g Substanz wurde mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit wurde eine Probe herausgenommen, mit Wasser verdünnt, filtriert, auf Ton gepreßt und getrocknet. Durch den Schmelzpunkt erwies sie sich noch als Ausgangsmaterial. Zur Hauptprobe wurden dann 2,5 gr trockenes Natriumacetat

zugesetzt und nochmals 5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser verdünnt, abfiltriert, der Rückstandgewaschen und auf Ton gestrichen; er erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

ω-ω'-Diphenyl-p-Phenylendihydrazin und Benzoylchlorid.

1 g Substanz wurde in Pyridin gelöst und mit einem Überschuß von Benzoylchlorid am Rückflußkühler 8 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurden das Pyridin und das Benzoylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Aether umkristallisiert. Es war keine Benzoylierung eingetreten.

ω-ω'-Diphenyl-p-Phenylendihydrazin und Acetessigester.

1 g Substanz wurde mit frisch destilliertem Acetessigester 4 Stunden erhitzt, wobei sie sich mit dunkler Farbe löste. Beim Erkalten schieden sich Kristalle ab, die abfiltriert, auf Ton gepreßt, im Exsikkator getrocknet wurden und sich als Ausgangsmaterial erwiesen. Der Acetessigester hatte nicht eingewirkt.

Inhaltsübersicht.

Seite

1. Einleitung 5
2. Theoretischer Teil. 8
   A. Das Chinonproblem 8
      I. Die Auffassung des Chinons als Keton . . . 9
         Die Oxime und Semikarbazone 11
         Wechselseitige Verdrängung der Atomgruppen . 18
         Die Beckmann'sche Umlagerung 18
         Die Bromadditionsprodukte 19
         Oxydation zu Maleïnsäure 25
         Deutung der synthetischen Methoden . . . 29
         Die Absättigung mit Chlor 30
      II. Die Auffassung des Chinons als Superoxyd . . 31
         Superoxyde gegen Ketonreagentien 32
         Superoxyde und Phenole 37
         Superoxyde und Phosphorpentachlorid 39
         Reduktion der Superoxyde nach Paal 40
      III. Gründe für die Superoxydnatur 41
         Chinon und Kaliumpermanganat 41
         Die oxydierende Wirkung 42
         Leichter Uebergang des Chinons in Hydrochinon und umgekehrt 43
         Physikalisches Verhalteu des Chinons 44
      IV. Schlußzusammenfassung 44
   B. Chinonderivate 48
      I. Verhalten des p-Phenylendisemikarbazids . . 48
      II. Das p-Phenylendihydrazin und seine Derivate . 51
3. Experimenteller Teil 62
      I. Darstellung des p-Benzochinons 62
      II. Versuche zum Nachweis der Ketonnatur des Chinons 64
         Reduktion von p-Benzochinon zu Hydrochinon . 64
         Reduktion des Chinondioxims zu p-Phenylendiamin 64

Seite

Reduktion des Chinonmonoxims zu p-Aminophenol 68
Reduktion des Chinonmonosemikarbazons zu p-Oxyphenylsemikarbazid 69
Reduktion des Chinonoxisemikarbazons zu p-Aminophenylsemikarbazid 70
Reduktion des p-Chinondisemikarbazons zu Phenylendisemikarbazid 70
Versuche zur wechselseitigen Verdrängung der Atomgruppen 73
Verdrängung der Oxim- durch die Phenylhydrazongruppe 73
Verdrängung der Semikarbazon- durch die Phenylhydrazongruppe 74
Die Beckmann'sche Umlagerung 75
Die Oxydationsfähigkeit des Chinondibromids und -tetrabromids 77
Versuche zum Nachweis der Bromstellung im Chinondibromid 78
III. Versuche zum Nachweis der Superoxydnatur des Chinons 80
Verhalten der Superoxyde gegeu Ketonreagentien 80
Verhalten der Superoxyde gegen Phenole . . . 88
Verhalten der Superoxyde gegen Phosphorpentachlorid 89
Reduktion der Superoxyde nach Paal 90
Kaliumpermanganat und Chinon 90
IV. Versuche zur Darstellung von Derivaten aus p-Phenylendisemikarbazid 92
Oxydation von p-Phenylendisemikarbazid zu p-Phenylen-bis-diazokarbonamid 92
Reduktion von p-Phenylen-bis-diazokarbonamid 94
Oxydation von p-Phenylen-bis-diazokarbonamid 94
zu p-Bis-triazobenzol 94
p-Phenylendisemikarbazid und Essigsäureanhydrid 96
p-Phenylendisemikarbazid und Acetessigester . 96
Verseifung von p-Phenylendisemikarbazid . . . 96
Einwirkung von Anilin auf p-Phenylendisemikarbazid, p-Phenylen-bis-diazokarbonamid- und Chinondisemikarbazon 99
V. Weitere Versuche zur Darstellung des p-Phenylendihydrazins 102
VI. Versuche zur Darstellung von Derivaten des p-Phenylendihydrazins 111

Lebenslauf.

Ich, Joseph Looser, wurde am 3. August 1888 zu Boisheim (Rheinland) geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule dortselbst. Von Ostern 1900 bis Ostern 1906 besuchte ich die Realschule zu Dülken. Ostern 1906 trat ich in die Obersekunda der Oberrealschule zu Crefeld ein. Diese Anstalt verließ ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife und studierte seitdem an der Georg-August-Universität zu Göttingen Chemie. Am 29. Januar 1912 bestand ich den anorganischen und am 17. Dezember 1912 den organischen Teil des Verbandsexamens.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Beyerle, Born, Borsche, Coehn, F. Fischer, R. v. Hippel, Koch, Kötz, Mügge, Peter, Pompeckj, Riecke, Sielisch, Tammann, Wallach, Zsigmondy. Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.